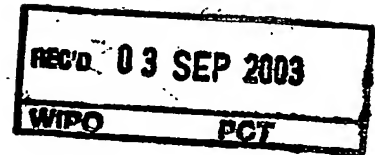


PCT/IB 03/03551
07.08.03



ЕВРАЗИЙСКАЯ ПАТЕНТНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
ЕВРАЗИЙСКОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО



СВИДЕТЕЛЬСТВО

Прилагаемые к настоящему свидетельству

материалы являются точной копией

евразийской заявки в том виде,

как она была подана в Евразийское

патентное ведомство.

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Заявка №: 200300311

Дата подачи: 28 марта 2003 г.

Дата выдачи копии: 15 июля 2003 г.



От имени Президента
Евразийского патентного
ведомства


В.Б.Тальянский

(96) Дата подачи заявки в национальное ведомство государства-участника Евразийской патентной конвенции (Конвенция)

Входящий номер национального ведомства государства-участника Конвенции

(96) Регистрационный номер заявки в национальном ведомстве государства-участника Конвенции

(проставляется при необходимости со ст. 15(1)(ii) Конвенции)

(проставляется при необходимости)

(22) Дата подачи заявки в Евразийское патентное ведомство (ЕАПВ)

Входящий номер ЕАПВ

(21) Номер евразийской заявки

(86) Номер и дата подачи международной заявки (по процедуре РСТ)

(87) Номер и дата публикации международной заявки (по процедуре РСТ)

Номер дела заявителя или его представителя

(проставляется при необходимости)

ЗАЯВЛЕНИЕо выдаче евразийского патента
на изобретение

В Евразийское патентное ведомство:

Россия, 103621, Москва,
М. Черкасский пер., 2/6

Представляя указанные ниже документы, прошу (просим) выдать евразийский патент на имя

Код страны
по стандарту
ВОИС ST.3
(если он установлен)

Ай Ку Эдванс Текнолоджи Лимитед

(71) Заявитель(и):

Ай Ку Эдванс Текнолоджи Лимитед, Кирьякос Матсис Авеню,

10 этаж Айой Омолотис, 1082, Никосия, Кипр

CY

☐ Ходатайствую(ем):☐ о проведении экспертизы евразийской заявки по существу (ст. 15(5) Конвенции)☐ о досрочной публикации сведений о евразийской заявке (ст. 15(4) Конвенции)☐ Прошу (просим) установить приоритет изобретения по дате:☐ подачи предшествующей(их) заявки(ок) в любом государстве-участнике Парижской конвенции по охране промышленной собственности (правило 6(1) Патентной инструкции к Конвенции (Инструкция))☐ поступления дополнительных материалов (правило 6(2) Инструкции)☐ подачи предшествующей евразийской заявки того же заявителя (правило 6(3) Инструкции)☐ подачи первоначальной евразийской заявки, из которой выделена данная заявка (правило 4(2) Инструкции)☐ помещения изобретения на выставке (статья 11 Парижской конвенции по охране промышленной собственности)☐ № предшествующей, первоначальной заявки☐ Дата испрашиваемого приоритета

(33) Код страны подачи по стандарту ВОИС ST.3 (при испрашивании конвенционного приоритета)

1.

2.

3.

4.

ЕВРАЗИЙСКОЕ

ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

ВХ. № 2003-030093
НА 167 ЛИСТ + 1 л. др.

(54) Название изобретения:

Система оценки > 1-й степени сред

2003г. 03 " 28

Адрес для переписки (полный почтовый адрес, фамилия, имя, отчество, если оно имеется, или наименование адреса)

117556 Москва ул Болотниковская, 10А, 101

Тел/Факс 113 8056.

(74) Евразийский патентный поверенный (фамилия, имя, отчество, если оно имеется, регистрационный номер, местонахождение) ИЛИ представитель (фамилия, имя, отчество, если оно имеется, местонахождение)

Моравский Александр Владимирович, рег. 63

Тел/Факс 113 8056.

СПОСОБ ОЧИСТКИ ЖИДКИХ СРЕД

Область техники

5 Данное изобретение связано с сепарацией и удалением содержащихся в жидкостях примесей, т.е. химических соединений или веществ, присутствие которых в жидкостях нежелательно. Под жидкой средой ниже понимается углеводороды, углеродсодержащие
10 жидкости или водные растворы. В другом аспекте данное изобретение имеет отношение к сорбентным композициям, пропитанным катализатором, которые пригодны для выделения элементов, соединений или веществ из жидких потоков, за счет его повышенной избирательности. Еще один аспект изобретения связан с процессом производства сорбентов, пропитанных катализатором, для использования их при удалении примесей или жидкостей.

Предшествующий уровень техники

15 Данное изобретение связано как с процессом обработки загрязненных воды, масел, углеводородов и жидких углеродсодержащих потоков в общем, так и с процессом выборочного удаления металлов, азотистых соединений, сероводорода и прочих соединений серы, ароматических соединений, многоядерных ароматических соединений,
20 а также особых разновидностей углеводородов в частности. При этом, в процессе применяется особый сорбент, пропитанный макрочастицами катализатора, используемый для окисления избранного исходного вещества или соединения.

В течение длительного периода времени пытались применить различные методики для сепарации углеводородных жидкостей из воды и прочих полярных растворов. В
25 частности, существовала необходимость в эффективном и экономичном процессе выделения масел или нефтепродуктов из водных сред. Данная методика позволяет рационально использовать по крайней мере некоторую часть выделенного загрязнения для повторного цикла.

30 Постоянная потребность индустриально развитых стран в нефтепродуктах приводит к тому, что все большие их объемы транспортируются, вследствие чего, происходит их утечка в окружающую среду. Для борьбы с вредным экономическим и экологическим

воздействием выбросов нефтепродуктов на окружающую среду появилось на свет несколько методов, направленных на ограничение попадания масел и нефтепродуктов, загрязняющих среду. Практика показала, что все эти методики как правило дорогостоящи, трудоемки и не достигают оптимального результата.

- 5 Для того, чтобы избежать больших затрат и подчас труднопреодолимых проблем, связанных с отделением жидкостей от жидкостей, всегда применялись абсорбенты, способствующие отделению углеводородов от водных растворов. Такие сорбирующие вещества впитывали (поглощали) масла. Соответственно, эффективные сорбенты должны поглотить первоначально углеводороды-загрязнители, а не воду. Иначе говоря,
- 10 наилучшими материалами для этого являются такие, которые как гидрофобны, так и углеводородоустойчивы. Среди абсорбирующих материалов, предлагаемых для удаления масел из воды, были древесные опилки, древесная щепа, некоторые глины, полимерные материалы, целлюлозные материалы и многие другие. Большинство сорбентов, используемых для таких целей, недостаточно эффективны и не могут
- 15 применяться вторично. Следовательно, их выбрасывают или уничтожают вместе с сорбированным нефтепродуктом.

Важно подчеркнуть то, что одним из наиболее существенных недостатков в применении подобных материалов является порой недоступная стоимость подготовки всех мероприятий и сама утилизация сорбента, который не используется во вторичном цикле.

- 20 Пытаясь устранить те трудности, которые связаны с использованием сорбентных материалов, на водных объектах, загрязненных углеводородами, были применены сорбенты, устойчивые к углеводородам, которые отличаются от простых сорбентов тем, что они распределяют связанные жидкие углеводороды по поверхности абсорбирующей частицы в виде пленки. Абсорбция, напротив, связана с поглощением жидких
- 25 углеводородов всем объемом твердого сорбента, что напрямую зависит от того, насколько пориста структура сорбирующего материала.

- Для этих целей часто применяются такие сорбирующие материалы, как мелкий песок, глина, твердые неорганические соединения, полимеры или обработанные натуральные волокна, такие, как, например, хлопчатобумажные волокна, кокосовая шелуха, торфяные
- 30 волокна, джут, шерсть, которые могут быть сверху покрыты углеводородоустойчивыми материалами: каучук (резина), или парафин с целью обеспечить сорбенту плавучесть. Однако, подобные волокновые сорбенты с внешним покрытием чрезвычайно трудоемки в изготовлении, и для их производства требуется использование довольно сложных

технических средств. Кроме этого, такие сорбенты не могут применяться в повторном цикле, что делает их чрезвычайно дорогими в эксплуатации. Подобно этому, другие сорбенты, такие, как, например, полимеры, могут быть слишком дорогими для массового использования и, если они не будут разлагаться под действием бактерий, то точно так же

5 окажут вредное воздействие на окружающую среду.

В Пат. США за № 3 891 574 более подробно рассказано о пустотелых гранулах углерода, состоящих из пористой оболочки. Такую углеродную частицу получают, вначале покрывая углеродом вещество, имеющее сердцевину (ядро), а затем удаляя это

10 ядро путем термического разложения. Исходя из представленных данных, такой процесс формирует гелиосферу, имеющую насыпной вес приблизительно 275 g/l и активными как внутреннюю, так и внешнюю поверхности. Помимо прочих областей применения получаемый в результате этого процесса материал может быть использован для абсорбирования сырой нефти. Однако, помимо того, что этот материал сравнительно

15 тяжел, он имеет еще и сравнительно низкую способность выдерживать нагрузки, приблизительно лишь в 1,5 раза больше своего веса после продолжительного взаимодействия его с нефтью.

В соответствии с вышеизложенным, главной целью настоящего изобретения является предоставление действенного и эффективного метода сепарации углеводородных сред от

20 воды и прочих полярных жидких объектов посредством использования сравнительно недорогих сорбентов, которых можно применять вторично в повторном цикле. Помимо вышеупомянутых материалов, именно данное изобретение раскрывает тот факт, что углерод, в который вводится частица катализатора, может выступать в качестве эффективного сорбента жидких углеводородов в водной окружающей среде. Получаемый в результате углерод, включающий в себя частицу катализатора, имеет

25 форму небольших кристаллитов по размерам значительно меньше тех, которые наблюдаются в природном графите. Адсорбционные свойства таких углеродных материалов с частицами катализатора обычно связаны с размером внутренней поверхности и избирательностью введенного катализатора.

Загрязненные воды обычно имеют высокое содержание растворенного железа

30 (содержащее двухвалентное или трехвалентное железо) и других представителей основной группы в растворенном виде, и/или переходные металлы (не содержащие двухвалентное или трехвалентное железо), такие, как, например, медь, цинк, алюминий, марганец, серебро, свинец, кадмий, золото, никель, мышьяк и другие вещества,

содержащиеся в промышленных сточных водах. Химический состав вод, загрязненных такими металлами, может сильно меняться в зависимости от источника загрязнения или происхождения самой воды.

5 Одна из важнейших проблем, с которой сталкиваются горнодобывающая и горнообрабатывающая промышленности – это обеспечение отвода воды и мероприятий по регулированию стоков сульфидосодержащих фракций. В некоторых случаях фракции, содержащие пирит, марказит и пирротит, создают особые проблемы, поскольку они сразу же окисляются вследствие выветривания и загрязняют кислыми водами шахтные водоотливы. Степень окисления зависит от уровня содержания сульфидов, морфологии, 10 активности бактерий, концентрации трехвалентного железа и наличия кислорода. Кислые воды в шахтном водоотливе имеют высокую концентрацию железа и других растворенных металлов. Уровень pH у этих вод указывает на их излишнюю кислотность. В идеале все сточные воды, содержащие тяжелые металлы, отработанные воды после оцинковывания, металлизации, закаливания, а также травильные растворы и 15 промывочные жидкости должны быть очищены от загрязняющих металлов до того, как они будут слиты в реки и другие водные объекты.

Для очистки шахтных водоотливов, загрязненных кислыми водами, использовались два основных метода. Проводились следующие мероприятия по предотвращению 20 загрязнения, а именно: попытки удалить сульфиды, контролировать деятельность бактерий, кислородную диффузию, наносить покрытие на сульфидные частицы и агломерировать тяжелые фракции. Для очистки от загрязнений проводились следующие мероприятия: нейтрализация, осаждение гидроокисей, осаждение вместе с сульфидами, адсорбция и удаление. Традиционным методом, применяемым при очистке и восстановлении ионов тяжелых металлов из шахтных кислотных водоотливов была 25 известковая нейтрализация с целью осаждения гидроокисей металлов. При этом осажденные гидроокиси тяжело отфильтровываются. Гидроокиси металлов химически неустойчивы, их помещают в контейнеры и в будущем их необходимо уничтожать.

Метод, основанный на осаждении сульфидов, позволяющий утилизировать их как 30 твердое вещество, производит сульфиды металлов, которые являются химически более устойчивыми по сравнению с гидроксидами. Сульфиды металлов тяжело фильтруются из растворов. Более того, при определенных условиях, когда имеется избыток сульфида натрия, применяемого как осаждающее вещество, в процессе осаждения образуется ядовитый газ H_2S (сероводород). Для того, чтобы снизить до минимума возможные

риски и обеспечить безопасность, для работы требуется закрытый реакционный сосуд с надежным газоотводом. В процессах, применяемых при ранее известных технологиях, расход сульфидов и других серосодержащих соединений был излишне высок, ввиду чувствительности сульфидов к кислороду. Металлические осадки, включая серосодержащие органические соединения, фильтруются легче, чем неорганические сульфиды, что способствовало их широкому применению в недавние времена для очистки сточных вод.

Однако, если в потоке отработанной воды содержится большое количество металла, от которого необходимо воду очищать, то применение таких органических осадителей иногда считается экономически нецелесообразным.

В целом, технологии прошлых лет невыгодны тем, что они неизбирательны, при этих процессах происходит осаждение больших объемов и требуется высокое содержание ионов двухвалентного железа при высоком рН и высоких температурах (порядка 60-70° С). Они требуют слишком длительного периода времени для того, чтобы окисление и формирование феррита прошло успешно. Другой существенный минус процесса соосаждения, применяемого в технологиях прошлых лет, это слишком продолжительное время, как правило, два-три дня, необходимое для того, чтобы феррит приобрел магнитные свойства. Только после этого, частицы магнитного феррита могут быть отделены от немагнитных частиц феррита при помощи магнитного сепаратора.

Очевиден тот факт, что необходимо совершенствовать методику удаления металлов из загрязненных вод. Помимо металлов, из сточных вод желательно удалять также и их оксиды или соли. Очевидно также и то, что было бы полезно разработать такую технологию очистки сточных вод (таких, как кислотные шахтовые и горные отработанные воды), чтобы получить конечный продукт или продукты не только легко удаляемые из объемных растворов, но и эффективно восстанавливаемые, чтобы очищенная вода по своему качеству соответствовала стандартам и могла быть слита в природную среду. Следовательно, данное изобретение позволяет преодолевать не одну, а многие проблемы, поскольку устраняет недостатки, присущие технологиям прошлых лет.

Процесс, предлагаемый настоящим изобретением, позволяет выборочно удалять и восстанавливать посредством окисления большинство металлов, присутствующих в загрязненных водах. Любой, кто на практике применял эти процессы, может не только

окислить большинство металлов, содержащихся в загрязненных водах, но и сохранить положительный потенциал для каждого металла, в случае, если загрязненная вода имеет окислительно-восстановительный потенциал.

Одним из основных методов удаления твердых частиц, находящихся во взвешенном состоянии, из жидких потоков, была фильтрация, применяемая для очистки сточных вод и жидкостей. В частности, при проведении мероприятий по очистке отработанных вод присутствие твердых частиц во взвешенном состоянии часто является наибольшей технологической проблемой. Традиционно для снижения концентрации и/или удаления таких частиц из водных потоков применялась фильтрация. При этом устанавливались песочные фильтры как на нисходящие, так и восходящие потоки, а также широко применялись двойные или смешанные фильтры, которые проявили себя в использовании как весьма экономичные и эффективные. Тем не менее, практика показала, что песочные и смешанные фильтры эффективны при удалении твердых частиц, находящихся во взвешенном состоянии только при условии их невысокой концентрации в воде. Концентрация таких твердых частиц в потоке жидкости, проходящей через фильтр, должна быть ниже 100-200 миллиграмм на литр. При концентрации твердых частиц, находящихся во взвешенном состоянии, выше этого уровня происходит засорение фильтрационного слоя и создание в нем перепада давления.

Для удаления таких загрязнителей, как химические вещества, относящиеся к группе токсичных органических соединений, обычно использовали слои сорбента, через которые проходил поток жидкости, содержащий адсорбируемые загрязнители. В частности, широко применялись как синтетические, так и углеродные смолы в качестве адсорбирующей среды, ввиду ее высокой избирательности для многих органических и неорганических загрязнителей, содержащихся в жидких потоках. И те, и другие смолы имеются в наличии в таких формах, которыми могут быть наполнены колонные аппараты таким образом, что вода сможет проходить через данную среду, и необходимость в проведении последующих ступеней сепарации твердых веществ от жидкости отпадает. Тем не менее, гранулированный углерод не может регенерироваться, и часто происходит загрязнение синтетических смол частицами вещества. Подобные гранулы, применяемые для очистки отработанных вод, обычно довольно большие по размеру, и период времени, необходимый для удерживания жидкости в слое адсорбента, занимает от 30 до 60 мин. Во избежание засорения слоя сорбента необходимо провести предварительную фильтрацию очищаемой жидкости. Кроме этого, сорбент должен

достаточно интенсивно эксплуатироваться до того, как регенерация на данном участке экономически оправдывает затраты на сорбент. Например, норма использования углерода должна быть больше 500 фунтов в день до того, как регенерация на этом участке экономически оправдывает затраты, понесенные на углеродный сорбент, в количественном отношении.

Для преодоления проблемы, связанной с предварительной фильтрацией начала потока, проходящего через слой сорбента, в технологии прошлых лет предлагалось эксплуатировать слой адсорбента в режиме работы взвешенного или псевдосжиженного слоя. Такой рабочий режим способен очищать жидкости с низким уровнем содержания твердых частиц, например, менее 120 миллиграмм взвешенных твердых частиц на 1 литр, в то время, как жидкости с более высокой концентрацией твердых частиц потребуют фильтрации. Даже при очистке жидкостей с низким уровнем содержания твердых частиц в тех случаях, когда возможно применение взвешенного или псевдосжиженного слоя, поток жидкости, вытекающий из сорбента будет все еще иметь значительную концентрацию взвешенных твердых частиц.

Технологии прошлых лет предлагали использовать порошкообразные адсорбенты для удаления адсорбируемых загрязнителей при очистке отработанных вод, применяя технологию активного осаждения. При этом порошкообразный сорбент, например, углерод, добавлялся непосредственно в аэрационный бак с отработанными водами. В таких случаях, порошкообразный углерод или другой сорбент перемешивался с биологически активными отстойными твердыми частицами, и в результате необходимо было обезвоживать и регенерировать сорбент вместе с этими твердыми частицами, что с точки зрения стоимости очистки и сложности эксплуатационной системы считается невыгодным. Более того, применение такой методики ведет лишь к слабой доочистке, то есть удалению адсорбируемых загрязнителей из очищаемой жидкости.

В соответствии с вышеизложенным, главной целью изобретения является предоставление усовершенствованного, единого цикла очистки жидкостей, содержащих твердые частицы во взвешенном состоянии и адсорбируемых загрязнителей, применяя при этом сорбент, пропитанный катализатором, содержащим частицы абсорбента. Другие цели и преимущества данного изобретения станут очевидны исходя из нижеизложенного, а также исходя из прав на настоящий патент.

Другой аспект технологий, применяемых в прошлом, имеющий отношение к данному изобретению, - это структурообразование. Микрофильтр обычно имеет микропористую

структуру, состоящую либо из кристаллического алюмосиликата, химически сходного с глинами и полевым шпатом, относящимся к классу веществ, известному как цеолиты, либо из кристаллических алюмофосфатов, которые выводятся из смесей, содержащих органический амин или четвертичную соль аммония, либо из кристаллических силикоалюмофосфатов, которые получают путем гидротермической кристаллизации из реакционной смеси,

включающей в себя химически активные источники диоксида кремния, оксида алюминия и фосфата. Микрофилтры имеют широкий спектр использования. Их можно применять для высушивания газов и жидкостей; для избирательной молекулярной сепарации, основанной на размере и полярных свойствах; как ионообменники, в качестве катализаторов в крекинге, гидрокрекинге, диспропорционировании, алкилировании, окислении, изомеризации, а также химическом превращении оксидов в углеводороды, в особенности этилового спирта или диалкилового эфира в олефины; в качестве химических носителей, в газовой хроматографии; а также в нефтяной промышленности для удаления нормальных парафинов из дистиллятов.

Микрофилтры получают путем химической реакции, в которую вступают несколько химических компонентов. Одним из компонентов, используемых в процессе реакции, должна быть матрица, хотя в реакции могут участвовать больше одной матрицы. Матрица присутствует в реакции для формирования в структуре каналов. Такая структура называется микропористой. Когда матрица снимается, остается открытая микропористая структура, в которую могут входить химические смеси, при условии, что они достаточно малы, чтобы поместиться внутри каналов. Микрофилтр просеивает и фильтрует крупные молекулы от тех, которые могут проникнуть в молекулярно-пористую структуру.

Микрофилтры особенно подходят для использования их в качестве катализаторов. Будучи катализаторами, они имеют каталитические участки в пределах своих микропористых структур. Когда матрица снимается, поток химических реагентов, достаточно малых, чтобы проникнуть внутрь каналов, вступает в контакт с каталитическими участками, происходит реакция с образованием продукта, который может выйти из микрофилтра через любые каналы или поры, при условии, если продукт не слишком крупный, чтобы пройти сквозь структуру.

В большинстве каталитических микрофилтров размер пор составляет порядка 2 –10 ангстрем.

Хотя частицы микрофилтра готового сорбента обычно тверже частиц компонентов, они все же могут повреждаться вследствие физических напряжений, происходящих в результате столкновений при получении частиц готового сорбента в ходе химической реакции. Такое повреждение приводит к физическому износу или распадению на части (истиранию) частиц сорбента до тех пор, пока они не станут слишком малы для их эффективного повторного использования. Истертые частицы затем выбрасываются как отходы из системы, в которой они были использованы. При получении частиц готового сорбента могут быть также получены частицы, которые слишком малы для их последующего использования в реакционной системе. Например, в результате неправильной эксплуатации оборудования или при работе в неустановившемся режиме в начале или конце одного операционного цикла по производству партии сорбента, на стенках или днище оборудования могут образовываться комки или слои микрофилтра или исходного вещества. Комки необходимо выбрасывать как потери, полученные в процессе производства сорбента. С экономической точки зрения выбрасывание истертых частиц сорбента и комков заниженного размера остается весьма актуальной проблемой. Поэтому, крайне необходимы методы эффективного восстановления и повторного использования таких истертых частиц сорбента и комков.

Для того, чтобы сократить потери истертых частиц, содержащих микрофилтры, и/или комки в процессе производства или при использовании, данное изобретение предлагает применять сорбент, пропитанный макрочастицами катализатора, введенного в углеродную структуру определенного размера, либо другую смесь, содержащую связующее вещество.

Дополнительным потоком жидкости, имеющим нежелательные примеси или загрязнители, которые необходимо удалять, является поток углеводородной жидкости или сырьевой поток углеродсодержащей жидкости. В число загрязнителей входят такие металлы, как ванадий, никель, железо, а также соединения азота, серы и ароматические соединения.

Такой процесс, предлагаемый для удаления вышеперечисленных загрязнителей из потока углеводородной жидкости, называется гидродесульфуризация. В то время, как гидродесульфуризация потока углеводородной жидкости может удалить эти нежелательные соединения, она может также привести к насыщению большей части, если не всех, олефинов, которые содержатся в бензине. Присутствие олефинов сильно влияет на октановое число (как по исследовательскому, так и по моторному методу).

Такие олефины насыщаются частично благодаря гидродесульфуризационным условиям, необходимым для удаления тиофеновых соединений, таких, как, например, тиофен, бензотиофен, алкиловые тиофены, алкилбензотиофены и алкиловые дибензотиофены, которые считаются наиболее трудноудаляемыми соединениями. Кроме того, условия гидродесульфуризации, необходимые для удаления тиофеновых соединений, могут также приводить к насыщению ароматических соединений.

Рассматривая проблему, связанную со все возрастающей необходимостью производства более чистого автомобильного горючего, были предложены разнообразные технологические процессы для достижения этой цели и получения его промышленного варианта, совпадающего по показателям с образцом, обладающим Федеральным мандатом. Тем не менее, до сих пор не было достигнуто успеха в создании эффективной и экономически целесообразной технологии снижения уровня концентрации загрязняющих примесей в крекинг-бензине, дизельном топливе, керосине, нефти, вакуумном дистилляте, котельных топливах и прочих углеводородных жидких продуктах. Поэтому и на сегодняшний день остается необходимость в более усовершенствованной технологии.

Из вышеизложенного следует, что необходим такой технологический процесс, при котором серу можно было бы удалить без гидрогенизации ароматических соединений. Если этого добиться, то процесс очистки углеводородных жидких потоков стал бы более экономичным.

Следовательно, цель настоящего изобретения - обеспечить новейшим сорбентом, пропитанным частицами катализатора, применяемым для удаления вышеназванных загрязнителей из таких потоков жидкостей, как крекинг-бензин, дизельное топливо, керосин, нефть, вакуумный дистиллят, котельное топливо и прочие углеводородные жидкие продукты.

Вторая цель, поставленная в данном изобретении, - это обеспечить технологией производства сорбента нового поколения, который пропитан частицами катализатора, применяемого при сепарации и удалении загрязнителей из этих жидких потоков.

И, наконец, третьей целью изобретения является создание технологической системы для удаления серосодержащих соединений из крекинг-бензина, дизельного топлива, керосина, нефти, вакуумного дистиллята, котельного топлива и прочих углеводородных жидких продуктов, снижающей до минимума насыщение олефинов и ароматических соединений.

Прочие аспекты, рассматриваемые далее по тексту, а также цели и некоторые преимущества данного изобретения станут очевидны исходя из нижеизложенного, а также исходя из прав на настоящий патент.

5 **Краткое описание изобретения**

Данное изобретение не только решает вышеперечисленные проблемы, но и совершенствует технологию, обеспечивая ее более современной методикой сепарации и удаления примесей, а также предоставляет новейший сорбент, пропитанный катализатором, который имеет структуру, состоящую из отдельных гранул. В данной технологии также используется окисление; контроль за подачей исходного материала или потоков жидкости, непрерывная адсорбция, проводимые с целью повышения технологической эффективности удаления вредных примесей и загрязнителей из жидких потоков. Эти прогрессивные усовершенствования, связанные с конструкцией «катализатор-сорбент» и адсорбционной технологией, направлены на максимальный выход адсорбционно очищенного продукта, повышения его качества и сокращение использования вспомогательных приемов (низкие температуры и давление), которые требуются для обработки данного жидкого потока, благодаря применению наилучших технологий регенерации и наилучших установок. Дополнительное преимущество, которое необходимо отметить, заключается в том, что применение данной технологии не ограничивается лишь углеводородами и водными жидкостями, а возможно использование ее для огромного множества разнообразных жидких потоков, для которых не могли быть применены ранее используемые технологии.

Новейший подход и описание процесса, приведенное в настоящей работе, относятся к технологической системе, применяемой для очистки жидких потоков, с целью удаления из них вредных примесей и загрязнений. При этом окисляемые примеси или загрязнения имеют большую избирательность по отношению к катализатору, чем другие соединения, присутствующие в жидкости.

Из вышеизложенного понятно, что было бы весьма полезно усовершенствовать технологии, применяемые для удаления металлов из загрязненной воды. При этом желательно избирательное удаление металлов, их оксидов или солей из отработанных вод. Становится понятным также и то, что было бы весьма выгодно разработать технологический процесс очистки загрязненных вод, как, например, шахтных кислотных

сливных вод и отработанных вод, использованных в горной промышленности, для получения конечного продукта или продуктов, которые могли бы быть легко удалены из растворов и эффективно восстановлены. Такой продукт или продукты могли бы пользоваться большим спросом и/или находить немедленное применение. В результате такого процесса очищенная вода по своему качеству отвечала бы требуемым нормам и стандартам и могла бы быть сброшена в окружающую среду.

При использовании предлагаемого технологического процесса, описанного в данной работе, достигаются эти и другие цели, в результате которых мы получаем метод сепарирования углеводородных жидкостей и отделения их от воды и прочих полярных растворов. В частности, данное изобретение способствует успешному преодолению проблем, связанных с устаревшими методами, которые применялись для отделения нефтепродуктов от водных растворов. Вещества, используемые в данной технологии, могут непрерывно применяться для вторичного цикла, что позволяет снизить затраты и количество веществ, необходимых для эффективной сепарации загрязняющих жидкостей. Более того, восстановленную при использовании данного метода углеводородную жидкость можно перерабатывать и применять по назначению так, как первоначально было запланировано, решая тем самым проблему выбросов отходов в окружающую среду.

Целью данного изобретения является также сепарация и удаление заданных элементов и соединений (примесей и загрязнителей) путем их окисления. Окисляющий газ в виде пузырьков размером в 1 микрон проходит через поток жидкости или другой исходный поток. Пузырьки окисляющего газа размером в 1 микрон распределяются в потоке жидкости, содержащей примеси, которые эффективно окисляются, превращаясь в окиси. Благодаря микронному размеру пузырьков, значительно увеличивается площадь доступной поверхности окисляющего газа, тем самым значительно повышается эффективность реакции окисления.

Главной целью данной технологии является окисление заданных элементов или соединений (примесей или загрязнителей). Вторая цель – это проведение одновременной сепарации металлов, сернистых соединений, азотосодержащих и ароматических углеводородов от потока жидкости с тем, чтобы достигнуть желаемого сочетания остаточных ароматических соединений и низкой концентрации серы и азота. Рабочие условия при этом сравнительно мягкие в течение всего цикла, начиная с сепарации,

вплоть до отделения. Давление при этом близко к давлению окружающей среды, а температура в течение всего цикла ниже 80-90° С.

- Поток жидкости далее поступает в реактор, в котором находится стационарный слой сорбента, пропитанного частицами катализатора, и вступает в контакт с пористыми частицами сорбента. При этом суммарное время пребывания в контакте достаточно для того, чтобы заданный элемент или соединение (примесь или загрязнитель) поглотился сорбентом и образовал слабую ковалентную связь с катализатором, сепарирующим и удаляющим заданные элементы или соединения, из жидкого потока. Это приводит к образованию очищенного жидкого потока, имеющего пониженную концентрацию примесей и загрязнений, а также оставшегося сорбента, пропитанного катализатором, который химически связан с примесью. Обычно очищенный поток жидкости выходит из реактора как уже готовый обработанный продукт, имеющий требуемые характеристики. Например, обработанный дизельный поток, как очищенный продукт, будет прозрачным, безцветным, свободным от каких-либо неприятных запахов, имеющим очень низкое содержание таких сернистых соединений, как меркаптаны, тиофены, бензотиофены и дибензотиофены, заниженное содержание азотистых соединений, меньшую концентрацию ароматических соединений и многоядерных ароматических соединений, меньший процент содержания металлов (ванадия, никеля и железа), более высокое цетановое число.
- Характерной особенностью данного изобретения является то, что сорбент, пропитанный катализатором, и используемый в реакторе, представляет собой композицию химически соединенных друг с другом катализатора и частиц сорбента. В качестве сорбента для катализатора могут применяться углерод, диоксид кремния, глинозем, цеолит, форма перлита, либо другой твердый пористый сорбент. Катализатором может быть металл, щелочь, щелочно-земельные металлы, оксид металла и биметаллические соединения (комбинация металлов). Например, сорбент, состоящий из цеолита, который несет на себе особый тип каталитического металла, - серебро, за счет ионного обмена, проявляет отличную способность поглощать сернистые соединения при температурах, близких к нормальным.
- После того, как произошла сепарация заданного элемента или соединения, сорбент можно промыть и восстановить его активность, используя для промывки полярный органический или неорганический растворитель. В результате такой промывки сорбента, пропитанного макрочастицами катализатора, удаляются все остатки от заданных

элементов или соединений. Высушивание путем нагрева или горячим азотом восстанавливает сорбционную способность сорбента, пропитанного катализатором и подготавливает его к повторному использованию. Органический или неорганический полярный растворитель вместе с заданным элементом (соединением) можно отсепарировать путем перегонки.

Данное изобретение очень полезно не только для сепарации и отделения жидких углеводородов, таких как масла, от водных растворов, но и может применяться для сепарации любых заданных элементов или соединений (примесей, загрязнений) от углеводородных жидкостей. Примеры углеводородных жидкостей, которые могут быть отсепарированы от примесей, используя технологию данного изобретения, далеко не ограничиваются следующим списком: бензин, дизельное топливо, нефть, керосин, вакуумный дистиллят, котельное топливо, сырая нефть, парафиновые дистилляты, ксилол, толуол, стирол, алкилбензолы, лигроины, жидкие органические полимеры, растительные масла и им подобные. Примеры примесей, присутствующих в таких углеводородных жидкостях также не ограничиваются следующим списком: металлы (ванадий, никель, железо), азотистые соединения, сернистые соединения (меркаптаны, тиофены, бензотиофены и дибензотиофены), ароматические соединения, многоядерные ароматические соединения и им подобные.

Технологическая схема может быть модифицирована и приспособлена к различным исходным углеводородным потокам; однако, температурные пределы кипения исходного материала будут в значительной степени определять пригодность конкретного растворителя или комбинации растворителей из-за необходимости восстановления растворителя для повторного цикла. Для данного изобретения характерно наличие нескольких вариантов технологических схем и разработано несколько способов достижения максимального экономического эффекта. Например, в зависимости от требований к конечному продукту и качества исходного материала, на первом этапе окисления могут удаляться более легкие фракции или большее число тиофенов и ароматических соединений, оставляя вторую фракцию для последующего окисления и сепарирования.

Максимальный экономический эффект от технологической схемы достигается при помощи выбора оптимального соотношения между пониженной объемной скоростью внутри реакторов после процесса окисления и затрат на разделение двух фракций,

усиленной подачи исходного потока, включая восстановление растворителя и повторный цикл.

В соответствии с данным изобретением, вода, любой полярный водный поток жидкости, углеводороды или другие углеродсодержащие жидкие потоки, имеющие в своем составе
5 тяжелые металлы, сернистые соединения, примеси или загрязнители могут быть от них очищены, и концентрация заданных элементов или соединений существенно снижена за счет первоначального их окисления и последующего контактирования вод, содержащих примеси, с сорбентом, пропитанным макрочастицами катализатора. Для сорбента, пропитанного катализатором, который может быть предоставлен в соответствии с
10 данным изобретением, предпочтительно использовать методы, описываемые ниже. Получаемый в результате сорбент с катализатором особенно эффективен и полезен для удаления окисленных заданных элементов или соединений из воды или полярных водных потоков. При этом сорбент вступает в контакт с жидкостным потоком или исходным потоком, содержащим примеси, в условиях, обычно связанных с применением
15 стационарного адсорбционного слоя. Использование таких структур в подобных условиях приводит в результате к неожиданно высокой степени удаления окисленных заданных элементов или соединений из потоков жидкости или исходных потоков, согласно данному изобретению.

В подробном описании изобретения приводится более детальная характеристика
20 методов, применяемых для подготовки сорбента, пропитанного макрочастицами катализатора, а также методов использования сорбента-носителя катализатора для сепарации и удаления примесей в соответствии с данным изобретением. Практика показала, что применение данного изобретения может иметь огромные, порой непредсказуемые результаты для промышленности, ввиду его существенного отличия от
25 ранее используемых технологий, о которых говорилось выше. Внедрение изобретения повысит экономичность технологий, при этом по сравнению с другими альтернативными методами и технологическими процессами данная методика остается весьма простой.

Подробное описание изобретения

- Изобретенная технология применяется для удаления любого заданного элемента или соединения, которые могут быть окислены в большинстве полярных сред, воды, других водных жидкостей, углеводов, углеводородных побочных продуктов или жидких углеродсодержащих веществ. Использование в данной технологии углерода, цеолитов, перлитов, либо других твердых и пористых сорбентов позволяет провести окисление, сепарацию и удаление, восстановление и последующее очищение сепарированной примеси с целым рядом преимуществ, также, как и восстановление сорбента, пропитанного частицами катализатора. Следовательно, данное изобретение найдет применение в промышленности для проведения процессов сепарации и очистки. Целью патента на данную технологию является показать полезность, новизну и эффективность использования как всего метода в целом, так и комбинированного и частичного использования отдельных подсистем и компонентов данного изобретения.
- В начале данного раздела приводится краткая информация о составе сорбента и его приготовлении исходя из состава. Более подробное описание изобретения выделено в отдельный раздел. Далее приводится описание самой технологии, даны пояснения к технологической схеме и замечания относительно отличительных особенностей обработки воды и углеводов.
- Такое адсорбционное окисление и процесс абсорбции при участии сорбента имеют преимущество в том, что они проводятся при нормальных температурах и для выполнения своей задачи – удаления примесей, не требуют чрезмерного охлаждения или нагревания.
- Абсорбция в жидкой фазе отличается от адсорбции в газовой фазе скоростью диффузии, которая в жидкой фазе происходит как минимум на два порядка медленнее, чем в газовой фазе. Диффузия компонентов в жидкой фазе требует дополнительного времени пребывания в ней. Примеси поглощаются твердым абсорбентом, поскольку у его поверхности притяжение больше, чем та сила притяжения, которая удерживает примеси в окружающей жидкости. Жидкостную абсорбцию можно назвать разновидностью адгезии, которая в термодинамическом смысле происходит во внутренней поверхности твердого тела, имеющего примеси, способные быть абсорбированными, в жидкой среде. Это приводит в результате к относительному повышению концентрации абсорбируемых примесей, которые поступают в поры частиц абсорбента и перемещаются к центру

катализатора либо за счет физической абсорбции благодаря электроотрицательному притяжению или силам Ван дер Ваальса, либо химической абсорбции, проходящей благодаря химическим или валентным силам.

Принять решение и сделать выбор относительно удаления большего или меньшего количества примесей при сепарации и очистительном окислении/абсорбции - вопрос экономический и зависит от сравнительной стоимости этих двух операций. Абсорбенты могут размещаться единым слоем, несколькими отдельными слоями или в нескольких реакторах (здесь имеется много различных вариантов). Необходимо найти оптимальный вариант, сравнив скорость потока или объемную скорость и затраты на два этапа сепарации, включая восстановление растворителя и вторичный цикл. В зависимости от экономических требований, эти технологические этапы могут проводиться поочередно, одновременно или непрерывно. Абсорберы могут быть восстановлены за счет циркуляции через их слои некоторого количества полярного органического или неорганического растворителя при температурах от 30 до 90° С и повторного прохождения потоками, содержащими заданные элементы или соединения, участка, где выделяется растворитель и дистилляционного участка, после охлаждения.

Смесь сорбентов, используемых в данном изобретении и эффективно применяемых в данной технологии для сепарации и удаления примесей, может быть приготовлена следующими методами:

- (1) смешать исходные компоненты, предпочтительно состоящие из: цеолита, или облегченного перлита и окиси алюминия, или структуры, состоящей из частиц углерода, таким образом, чтобы получить смесь, напоминающую любую на выбор консистенцию: сырую массу, тесто, пасту, кашу и им подобные;
- (2) распределить смесь по частицам, предпочтительно высушивая ее распылением, для того, чтобы образовались макрочастицы, гранулы, сферы, микросферы и подобные формы, предпочтительнее всего – микросферы;
- (3) высушить частицы в сушильных условиях, как описано здесь, чтобы получить сухие частицы;
- (4) прокалить высушенные частицы в прокаливающих условиях так, как это описано здесь, чтобы получить прокаленные частицы;
- (5) ввести, но предпочтительнее пропитать прокаленные частицы катализаторным компонентом, указанным здесь, чтобы получить в пределах исходного компонента частицу, пропитанную катализатором;

(6) высушить активированную частицу в заданных условиях, как это описано в данной работе, чтобы получить высушенную частицу, пропитанную катализаторным сорбентом;

(7) прокалить высушенную активированную частицу в заданных условиях, как это описано в данной работе, чтобы получить прокаленную частицу, пропитанную катализаторным сорбентом;

(8) восстановить прокаленную активированную частицу подходящим восстановителем так, чтобы в результате была получена сорбентная смесь, содержащая в себе катализаторный компонент, имеющий пониженную валентность, и где содержание катализаторного компонента с пониженной валентностью достаточно для того, чтобы эффективно удалять определенные заданные элементы или соединения из углеродосодержащих жидкостей, воды и любых полярных водных жидких потоков, либо углеродных жидких потоков, при их контакте с сорбентной смесью, в соответствии с технологией (технологиями) данного изобретения.

Оптимальный размер адсорбента и время выдерживания для его частицы – является предметом экспериментального исследования в реальных технологических условиях.

Не ограничиваясь описанием особенностей механизма, отметим, что примеси в процессе окисления подвергаются на сорбенте каталитическому превращению, приводящему в результате к формированию веществ, имеющих более высокий молекулярный вес. Например, меркаптаны окисляются в сульфиды и/или полисульфиды. Эти сернистые соединения, имеющие более высокий молекулярный вес, затем абсорбируются этими сорбентами, пропитанными частицами катализатора. Физическая абсорбция данных сернистых соединений на этих сорбентах затем усиливается благодаря их более высокому молекулярному весу. Сорбенты, являясь предметом изучения данного изобретения, получили термин «сорбенты, пропитанные частицами катализатора», поскольку абсорбция сернистых соединений на сорбенте, пропитанном катализатором, в данном изобретении проходит в две стадии, а именно: на первой стадии происходит каталитическое окислительное превращение (конверсия) соединений, загрязненных серой, а на второй – физическая абсорбция каталитически превращенных продуктов.

Процесс сепарации и удаления примесей состоит из следующих этапов:

- (1) Фракционирование: в первичной среде разные виды примесей могут находиться в различных концентрациях в пределах фракций, имеющих разные температуры кипения. Это может явиться интегральной функцией, влияющей на эффективность этапов сепарации и удаления.
- (2) Окисление: примеси отбираются наилучшим образом для сепарации из исходной среды путем их окисления. Чем выше эффективность окисления, тем ниже уровень содержания заданных элементов и соединений, остающихся в первичной среде.
- (3) Сепарация: первичная среда с содержащимися в ней примесями затем поступает в реактор, который содержит сорбент, пропитанный частицами катализатора так, как это изложено выше. Этот сорбент абсорбирует примеси за счет повышенной избирательности сорбента по отношению к заданным частицам и соединениям, сепарируя их тем самым из первичной среды.
- (4) Удаление: примеси удаляются из сорбента, пропитанного частицами катализатора путем промывания его полярным органическим или неорганическим растворителем. Реакторы моются или промываются растворителем до тех пор, пока из сорбента не будет удалено желаемое количество примесей.
- (5) Регенерация: сорбент, пропитанный частицами катализатора, затем регенерируется при высушивании его путем нагрева или горячим азотом. Газообразный растворитель отсасывается с помощью вакуума из реакторов, охлаждается и конденсируется. После этого растворитель возвращается обратно в емкость для повторного использования. Если для этих целей используется горячий азот, то он собирается и используется вторично.
- (6) Рецикл: примеси, промытые растворителем, сепарируются от растворителя путем перегонки. Сепарированный растворитель затем возвращается обратно в емкость для хранения растворителя, чтобы быть использованным вторично.
- (7) Очистка: сепарированные примеси могут быть повторно введены в технологическую систему в гораздо большей концентрации с тем, чтобы быть очищенными до более низких значений, путем отделения части, а теоретически всей, остающейся исходной среды. Если исходная среда представляет собой

углеводородный поток или горючее, то примеси могут быть использованы как горючее на любом из этапов предлагаемого технологического процесса.

5 Этапы сепарации и отделения согласно данному изобретению осуществляются при определенном выборе условий, а именно: (1) суммарное давление должно оставаться постоянным в течение всего процесса и быть на уровне давления окружающей среды, или несколько повышенного; (2) температура поддерживается на низком рабочем уровне порядка 70-80° С при окислении и сепарировании, и от 40° до 140° С на стадиях
10 разделения, регенерации и рецикла, в зависимости от применяемого растворителя или растворителей; (3) часовая объемная скорость определяется желаемым уровнем содержания заданных частиц и соединений, которое для минимального потока должно быть порядка 2.0 – 3.0 , а для максимального – до 10.0 – 15.0.

Эти условия таковы, при которых смесь сорбента, пропитанного частицами катализатора, может сепарировать и удалять примеси из первичной среды.

15 Прохождение потока жидкости, содержащего твердые взвешенные частицы и адсорбируемые загрязнители, через стационарный слой сорбента продолжается до тех пор, пока слой сорбента по крайней мере частично не заполнится осажденными твердыми частицами и поглощенными загрязнителями. После этого осажденные твердые частицы и сорбент, заполненный абсорбируемым веществом, промывается полярным
20 растворителем для регенерации последнего, и только после этого заново приступают к проведению операций абсорбции и обычной непрерывной сепарации.

Усиленное адсорбционное окисление сопровождается выделением тепла, поскольку молекулы адсорбата стабилизируются на поверхности сорбента. Для ограниченного
25 числа примесей, содержащихся в свежем исходном материале, повышение температуры жидкости ограничивается количеством адсорбируемых примесей, которые обычно здесь присутствуют, то есть, теплосодержание прочих жидких компонентов компенсирует тепловыделение благодаря примесям, которые вызовут лишь небольшое повышение температур технологического процесса. В течение процесса выдерживаются следующие
30 рабочие условия: температура примерно от 20° до 90°С, давление равно нормальному давлению окружающей среды, возрастающее лишь за счет давления насоса. Например, коэффициент распределения для тиюфенов-диоксидов между фазами углеводородов и сорбента при 20° С – один, а при 70°С он возрастает в два раза. Оптимальная температура окисления зависит от состава адсорбента, молекулярного состава тиюфена и

оксидов тиафена, распределения молекулярного веса, состава исходного углеводорода, а также в значительной степени от состава и процентного содержания ароматических веществ. Поэтому необходимо оптимизировать процессы экстракции для каждого исходного потока в отдельности, основываясь на данных экспериментального окисления и сепарации. Окисление можно проводить в насадочной или тарельчатой колонне при периодическом помешивании, индуцированной пульсацией или без нее. При этом можно применять любой подходящий одно- или многоступенчатый стационарный слой. Возможны и другие величины, находящиеся за пределами указанных интервалов.

Регенерация стационарного слоя сорбента завершается просушиванием колонны и продувкой через нее подогретого газа, предпочтительно, азота, в восходящем потоке, через уплотненный слой сорбента с целью удаления растворителя из сорбента. Температура газа, применяемого для такой регенерации, может колебаться в пределах от 120° до 140°C, а скорость его потока порядка 15 мл/мин при выходном давлении примерно 8 psi.(55,2 кПа)

Испаренный растворитель можно направить или отсосать под вакуумом в охлаждающую колонну, реконденсировать и собрать в емкость для повторного использования.

Альтернативным методом регенерации для стационарного слоя сорбента является использование вторичного растворителя с высоким коэффициентом растворения и низкой испаряемостью для растворения первичного растворителя. Смесь двух растворителей направляется затем на перегонную установку для разделения, где они оба рециркулируют для вторичного использования. Реакционные колонны затем нагреваются до температуры 40° С при помощи нагревательного элемента или за счет изолированной поверхностной оболочки. Испаренный вторичный растворитель может быть выведен из системы или откачан путем вакуумирования в охлаждающую колонну, реконденсирован и собран в емкость для повторного использования.

Метод, применяемый в данном изобретении, предусматривает создание таких реакторов колонного типа со стационарным слоем, которые наполнены материалом, приспособленным для вышеперечисленных условий и работают поочередно, то есть, когда один наполненный резервуар достигает своей предельной абсорбционной емкости, его можно отключать от работы для регенерации, в то время, как второй подключается к процессу.

Для проектирования таких емкостей с учетом их величины и размеров могут быть применены традиционные принципы инженеринга. Размер и величина емкостей,

наполненных сорбентом, который пропитан частицами катализатора, должны соответствовать скорости потока в технологической системе, который в свою очередь должен получить необходимое время пребывания для очищения. Вследствие высокой пористости сорбентов, их слои могут быть сравнительно высокими.

5 Сепарационная реакторная колонна может эксплуатироваться в широком диапазоне температур, различных составах растворителей и потоков с различными объемными скоростями, следовательно ее можно приспособить к различным составам исходного сырья и спецификациям продукта.

10 Процесс может проходить как в единой реакционной зоне, так и во многих реакционных зонах, расположенных последовательно или поочередно, и иметь значительные технологические преимущества при использовании адсорбции в системе, по сравнению с американским патентом № 5 730 860.

15 Колонну для перегонки можно спроектировать и эксплуатировать таким образом, что растворитель, уходящий с низа колонны, соответствует требованиям к растворителю повторного цикла. Полученный растворитель необязательно должен быть абсолютно чистым, а может содержать небольшое количество или следы других соединений.

20 Примечание: В цеолитовой колонне некоторое количество тепловой энергии из нагретого воздуха абсорбируется силано-цеолитовыми связями, восстанавливая тем самым их силу для повторной стабилизации слоя. Слой насадки охлаждается, наполняется водой из окружающей среды и включается вновь для последующего использования, в то время, как емкость, работающая параллельно с ним, уже заполнена.

25 В тех случаях, когда качество сырья нуждается в регенерации, что приводит к получению некоторого количества остаточных углеводородов, их небольшой боковой поток, отделенный от потока растворителя вторичного цикла, можно использовать как топливо для данного процесса.

Таким образом, нами открыт метод интенсивного адсорбционного окисления, последующей сепарации и удаления заданных элементов и соединений при использовании сорбентов, пропитанных частицами катализатора.

30 Комментарии по процессу окисления

В приводимом здесь технологическом методе на этапе окисления проводится индукция газа-окислителя. При этом используется воздух, кислород, озон, перекись водорода или

2
другие газы, известные своим применением в процессах окисления. Окисляющий газ, как было изложено в подробном описании данного изобретения, - это воздух, однако на практике могут быть по желанию использованы и другие окисляющие газы.

Исходная сырьевая смесь затем нагревается до желаемой реакционной температуры в
5 стационарном слое реакционной колонны. Для этого этапа реактор окисления может представлять собой насадочную колонну, один или серию реакторов, либо другую сходную конфигурацию, которая обеспечивает адекватный поверхностный контакт с окисляющим газом, минимальное обратное смешение и требуемое время пребывания равное 15-30 минутам для того, чтобы в процессе окисления получить желаемую
10 конверсию.

Пузырьки воздуха или окисляющего газа диспергируются в колонне окисления, после чего заданные элементы или соединения, содержащиеся в исходном потоке, немедленно окисляются, образуя окиси или двуокиси. Микронный размер пузырьков воздуха или окисляющего газа увеличивает в значительной степени площадь поверхности фаз
15 окисляющего газа в исходном потоке, существенно повышая тем самым эффективность реакции окисления. Соотношение окисланта к заданному элементу может меняться в зависимости от природы и химической активности соединений, спецификации продукта, рабочей температуры и выбранного катализатора. Реакционная смесь может иметь одну или две жидкостные фазы в зависимости от количества и типа используемого окисланта.

20 Температура реакции в процессе окисления должна поддерживаться на уровне 80° С, количественно превращая примеси в окисленные соединения. По мере завершения реакции окисления исходный поток продолжает направляться к фиксированному слою реакторной колонны для адсорбции окисленных заданных элементов или соединений.

Предполагается, что в процессе реакции окисления будет полностью израсходован весь
25 воздух или окисляющий газ. Если этого не произошло, то излишки воздуха или окисляющего газа можно либо заново направить в колонну окисления, либо выпустить в вентиляционное отверстие.

Необходимо отметить, что предлагаемые сорбенты с частицами катализатора особенно пригодны в реакциях окисления для органических молекул вследствие их превосходных
30 адсорбционных качеств, что дает возможность сохранять адекватным время удерживания для реакции окисления. Применяя эти сорбенты с частицами катализатора, эта реакция может осуществляться также и в жидкой фазе путем прохождения смеси

окисленных заданных элементов или соединений через сорбенты с частицами катализатора в реакторе со стационарным слоем.

Комментарии по растворителю, используемому в данном изобретении

Смеси растворителей, используемые в данном изобретении, должны: легко выделяться, иметь способность к повторному использованию, химическую стабильность, низкую стоимость, низкую токсичность и высокую полярность. Смеси растворителей должны быть также инертными по отношению к реакциям с жидкими потоками сырья.

Для технологии данного изобретения подходят такие органические и неорганические растворители, как ароматические соединения, галогенизированные ароматические соединения, органохлорированные соединения, кетоны и спирты, а именно: толуол, дихлоробензол, дихлорометан, дихлорэтан, ацетон, этанол, метанол и другие.

На стадии сепарации растворителя или экстрагирования содержание растворителя приблизительно 80-90%, примесей – порядка 10-20%. Растворитель можно отделить от примесей путем перегонки. Выбор проекта для данного процесса делают исходя из экономических соображений. Он зависит от таких показателей, как характеристики первоначального исходного сырья, проектная мощность предприятия, выбор растворителя, точки кипения и различия в плотности фаз, которые очевидны для работников предприятия, имеющих достаточный практический опыт.

Важным преимуществом для растворителя является его совместимость с реакцией окисления. Кроме того, если это необходимо, то один или несколько компонентов растворителя в данном процессе могут участвовать в качестве промежуточных реагентов в реакции окисления. Примером такого компонента является уксусная кислота и ее гомологи, которые формируют перокси-кислотные промежуточные оксиданты с перекисью водорода. Высокая экстракционная избирательность, сила полярности, коэффициенты растворения, безопасность в применении, технологическая совместимость и низкая стоимость – являются основными показателями при выборе растворителя для промышленного применения.

В технологический проект можно внести некоторые изменения и провести его экономическую оптимизацию для углеводородного исходного сырья, что может сделать

проектировщик-технолог с опытом работы. Например, в зависимости от требований к конечному продукту и качеству исходного сырья, на первом этапе сепарации можно провести удаление более легких фракций, а остальные фракции подвергнуть окислению и сепарации после этого. Оптимизация проекта достигается за счет выбора оптимального соотношения между скоростью потока или часовой объемной скоростью, и затрат на две сепарации, включая этапы восстановления растворителя и повторного цикла.

Технологическая схема может быть модифицирована и приспособлена к различным жидким потокам сырья. Однако, пределы кипения сырья будут в значительной степени определять пригодность конкретной комбинации растворителей из-за необходимости выделения растворителя для повторного цикла. Другой пример оптимизации процесса – это возможность проведения двух сепараций совместно для выделения растворителя. При этом процессе существенно снижается сложность, поскольку некоторые части оборудования снимаются.

После выделения растворителя, в зависимости от характеристик исходного углеводородного сырья, выделенный экстракт будет состоять приблизительно на 10-25% из серосодержащих соединений и на 10-30% из алифатических соединений, а оставшуюся часть будут составлять ароматические соединения.

Комментарии по процессу очистки воды

Для большинства случаев, предусмотренных данным изобретением, в которых твердые вещества и адсорбируемые примеси содержатся в воде, например, очистка коммунально-городской воды или промышленных отработанных вод, наиболее предпочтительно использование углерода в качестве адсорбента, который может находиться в виде порошка, гранул или микросферы. При очистке других типов вод в качестве адсорбента может выступать цеолит, облегченный перлит, или другие твердые, но пористые по своей структуре сорбенты.

Воды, очищаемые по технологии данного изобретения, обычно загрязнены металлическим железом, оксидами железа и/или железа в виде солей, содержащих двух- или трехвалентное железо. Кроме этого, в состав таких вод могут входить металлы, не содержащие ни двухвалентного, ни трехвалентного железа, оксиды металлов и/или соли металлов меди, цинка, алюминия, марганца, серебра, свинца, кадмия, золота, никеля, мышьяка и им подобных, а также металлы группы лантанидов и актинидов. Таким

образом, как показано в данной технологии, окисление металлов на любой стадии включает сепарацию металла и его оксидов и солей. В соответствии с данным изобретением, загрязненная вода должна содержать металлы, из которых может быть получен оксид. Следовательно, загрязненная вода должна содержать любую комбинацию из Zn, Mn, Mg, Cu, Ni, Cd, Pb и им подобные, и/или их оксиды и соли, с тем, чтобы вышеперечисленные металлы могли быть окислены и сепарированы. В большинстве случаев при очистке отработанных и сточных вод такие металлы называют «тяжелыми». Это металлы переходной группы, которые являются токсичными и при их попадании в реки, озера и другие природные водные объекты нанесут серьезный ущерб окружающей среде. Однако, металлы, которые могут быть восстановлены при их выделении из исходной среды, не ограничиваются только группой «тяжелых металлов». В процессе этапа сепарации металла (а), в загрязненную воду добавляется по крайней мере один окисляющий агент для того, чтобы увеличить окислительно-восстановительный потенциал воды в сторону более положительную для превращения металла. Например, железо, присутствующее в воде, будет превращено в ион, содержащий трехвалентное железо, и в этом виде произойдет его осаждение из воды. Металлические осадки удаляются из воды во время сепарации при помощи сорбента. В некоторых случаях иногда требуется избирательно удалять и восстанавливать из загрязненных вод такие металлы, которые имеют ценность и могут быть проданы на переплавку.

Твердый носитель, используемый в производстве адсорбента для очистки воды, обычно изменяется в размерах от микрона или нескольких десятых долей миллиметра в диаметре до нескольких миллиметров в диаметре. Более крупные по размеру частицы сорбента имеют то преимущество, что они обеспечивают меньшее сопротивление водному потоку, и меньше засоряются. Недостаток их в том, что они имеют меньшую площадь поверхности на единицу объема, поэтому меньший поверхностный слой можно разместить в колонне заданного размера. Дополнительное ограничение для некоторых крупных сорбентов в контексте данного изобретения заключается в том, что движущая сила, необходимая для флоидизации слоя, увеличивается по мере увеличения размера частиц сорбента (при его заданной плотности). В зависимости от конкретного твердого носителя возрастающие поперечные силы сдвига для больших частиц могут вызвать повреждения покрытия его поверхности.

Технология данного изобретения применима для удаления любых углеводородных жидкостей в основном из полярной среды или воды. Использование сорбента, пропитанного частицами катализатора, как было изложено выше, позволяет успешно выделить и затем очистить сепарированную углеводородную жидкость, а также регенерировать сорбент, пропитанный частицами катализатора. Следовательно, данное изобретение найдет широкое применение для процессов сепарации и очистки в производстве и на лабораторных установках. Тем не менее, исходя из отсутствия подобных альтернативных методов, предполагается, что это изобретение найдет свое применение в такой важной сфере, как извлечение загрязняющих углеводородов из водных сред. Однако, область его применения этим не ограничивается.

Скорость потока загрязненной воды через каталитический цеолитовый сорбент может быть в пределах 0,05 – 0,2 объема слоя в минуту. Наиболее предпочтительна скорость потока загрязненной воды – порядка 0,1 объема слоя в минуту, что сравнимо с скоростью нормальной очистки на линии. Опытные данные, основанные на информации ВТЕХ о загрузке загрязненной воды и скорости потока, проходящего через каталитический цеолитовый сорбент, вместе с проведением простых экспериментов, помогут определить период времени, который понадобится для полного использования емкости слоя цеолитового сорбента, состоящего из частиц катализатора, до прорыва бензола или алкил- бензолов. Возможно проведение анализа этого потока, что может помочь в организации автоматического контроля за процессом.

Комментарии по процессу сепарации углеводородных примесей

Метод улучшения качества углеводородов, представленный в данном изобретении, может применяться либо как отдельный процесс для очистки углеводородов, либо в комбинации с существующими методами гидроочистки. В частности, при использовании данного изобретения после гидроочистки, удаляются ароматические соединения, которые остаются после гидрогенизационного процесса, повышая тем самым цетановое число дизельного топлива.

Например, примеси, содержащиеся в углеводородном исходном сырье, могут включать в себя гетероатомные соединения, такие, как соединения азота, кислорода и серы.

Серосодержащие соединения, включают, например, алифатические, нафтеновые, ароматические меркаптаны, сульфиды (примеры: сероводород, сероокись углерода), ди- (пример: сероуглерод) и полисульфиды, тиофены и их более высокие гомологи и аналоги, а также бензотиофены и дибензотиофены. Другие примеси могут состоять из азотосодержащих соединений. Для углеводородного исходного сырья характерно то, что гетероатомные примеси имеют полярный атом, который облегчает избирательную адсорбцию.

Углеводородные смеси, исходное сырье и сырьевые потоки, побочные продукты, тяжелые углеводороды и углеродсодержащее жидкое сырье, пригодные для данного изобретения, и не только они, можно определить следующими терминами: «бензин», «крекинг-бензин», «дизельное топливо», «тяжелые мазуты». Термином «бензин» определяется смесь углеводородов, выкипающая при температурах, начиная от 38° С и до 205° С, а также любая их фракция. Примерами таких бензинов могут служить потоки углеводородов на нефтеперерабатывающих заводах, а именно: нефтяная (а также нефтяная, полученная прямой перегонкой), нефтяная коксования, каталитический бензин, нефтяная легкого крекинга, алкилат, изомеризат, продукт реформинга и подобные им, а также комбинации с ними, хотя это далеко не полный список. Термин «крекинг-бензин» определяет смесь углеводородов, выкипающую при температурах, начиная от 38° С и до 205° С, а также любая их фракция. Они являются продуктами либо термических, либо каталитических процессов, в результате которых происходит расщепление больших по размеру молекул углеводорода на меньшие. Примеры подходящих термических процессов включают, но не ограничиваются следующими: коксование, термический крекинг, висбрекинг и подобные им, а также их комбинации. Примерами подходящих каталитических крекинг-процессов могут служить (но и не только они) каталитический крекинг-флюид, крекинг тяжелого сырья и им подобные, а также комбинации с ними. Таким образом, примерами крекинг-бензинов могут быть (хотя и не только они) бензин коксования, бензин термического крекинга, бензин висбрекинга, каталитический крекинг-бензин процесса флюид, крекинг-бензин тяжелого сырья, им подобные и комбинации с ними. Термин «дизельное топливо», употребленный здесь, означает жидкость, состоящую из смеси углеводородов, выкипающую при температурах от 150° С до приблизительно 370° С или любая их фракция. Такие потоки углеводородов включают циркулирующие газойли, керосин, реактивное топливо, дизельное топливо, полученное прямой перегонкой и, наконец, гидроочищенное дизельное топливо.

Примененный термин «тяжелые остатки» означает жидкость, состоящую из смеси углеводородов, выкипающую при температуре порядка 275° С и выше, или любая их фракция. Такие углеводородные потоки включают котельное топливо, бункер С, битум, мазут и остатки.

5 В некоторых случаях крекинг-бензин может быть разделен на фракции и/или гидроочищен прежде, чем из него будут удалены сернистые соединения, при использовании его в технологии данного изобретения в качестве углеводородосодержащей жидкости.

10 Композиция сорбента, пропитанного частицами катализатором, имеющая катализаторный компонент со сниженной валентностью в данном изобретении является составом, обладающим способностью вступать в химическую реакцию и/или реагировать физически с группой сернистых соединений. Предпочтительно также, чтобы сорбент удалял из крекинг-бензина диолефины и другие смолообразующие соединения.

15 Конструкция сорбента, пропитанного частицами катализатора

Структуры носителя сорбента

Носителем для катализатора могут быть углерод, цеолит, формы перлита или любой
20 другой твердый по своей структуре, пористый сорбент. Катализатор вносится пропиткой в носитель в пределах разработанной структуры. Площадь поверхности носителя, размер пор носителя и плотность пор, окружающих катализатор по направлению к центру концентричности носителя — все это в одинаковой степени важные факторы в построении структуры носителя. Площадь поверхности обычно колеблется от 500 до
25 2500 м²/г. Размер пор колеблется от 5 до 100 ангстрем, а их плотность нарастает по направлению к центру носителя. Оптимизированный носитель будет иметь максимальную площадь поверхности (2500 м²/г), наибольший размер пор по направлению к его наружной части (100 ангстрем), сохраняя этот размер по направлению к центру носителя, где присутствует связанный катализатор. Принцип оптимизации
30 носителя таков, чтобы все параметры достигали экстремальных значений, и при этом чтобы не потерялась целостность структуры. В качестве катализатора может выступать

металлы, щелочь, щелочно-земельные металлы, оксиды металлов, биметаллическая комбинация (комбинация металлов).

Среди некристаллических углеродных материалов, подходящих для использования их в качестве носителя частицы катализатора, описанного в этом изобретении, имеются продукты, известные под названием «луковый углерод» или иначе, микросферические углеродные структуры. Их структуры похожи на луковые с диаметром от 100 ангстрем и более, они прочно внедряются в окружающий углерод, являясь чувствительными катализаторными участками или поверхностными зонами.

В целом, соединения углеродного сорбента, пропитанного катализатором формируются путем внедрения дополнительного числа атомов или молекул в исходную структуру, не нарушая при этом химические связи исходного материала.

Углеродные атомы в графите располагаются в узлах шестигранной решетки и сохраняются на месте благодаря сравнительно сильным ковалентным связям. Шестигранные решетки, напротив, замещаются друг другом и удерживаются на месте более слабыми силами Ван Дер Ваальса. Более низкая энергия связи между решеткой и многими нарушениями делают частицы графита восприимчивыми к проникновению катализатора. Для производства углеродного сорбента, пропитанного частицами катализатора, графитовый порошок обрабатывается путем нагрева в присутствии газообразного или жидкого агента. Давление, при котором начинается фактическая пропитка, зависит от полярности и структурной неупорядоченности графита. Поэтому можно осуществить расширение более, чем до ста первоначальных размеров частиц.

У цеолита, который может быть использован в этом изобретении, замещаются катионы натрия в синтетической фожазитовой структуре катализатором, предпочтительно Zn, Ag, Cu, Ni, Co и Sn, либо их комбинацией, что увеличивает адсорбционную способность синтетических фожазитов в 1,5-3,0 раза для определенных заданных элементов и соединений. Также отмечается, что такие катализаторные сорбенты на базе синтетических фожазитов усиливают адсорбционную способность даже при низких концентрациях заданных элементов и компонентов, даже при ниже 1 ppm. Такая высокая способность удалять заданные элементы и соединения приводит в результате к более высокому уровню очистки исходного сырья. Пригодные для использования цеолиты должны иметь сравнительно высокое соотношение диоксида кремния к оксиду алюминия и размер пор свыше 10 ангстрем в диаметре. Среди синтетических цеолитов подходят X, Y, L, ZK-4, ZK-5, E, H, J, M, Q, T, Z, альфа и бета, разновидности ZSM и

омега. Но предпочтительнее такие фожазиты, как цеолит Y и цеолит X, особенно те, которые имеют размер пор свыше 10 ангстрем в диаметре. Например, цеолиты Y и X имеют размер пор приблизительно 13 ангстрем, то есть достаточно большой, чтобы молекулы заданных элементов и соединений могли входить в них, а более крупные молекулы превращенных (окисленных) заданных элементов и соединений выходить из них.

Для данного изобретения характерно то, что приемлемый диапазон ионного обмена для ионов катализатора в фожазитовой структуре порядка 50–75%. Превращение загрязнителей заданных элементов и соединений проходит менее эффективно при уровнях замещения менее 50-75%. Следовательно, катализаторные формы цеолитовых фожазитов с уровнем ионного обмена от 50% до 75% обладают способностью адсорбировать определенные заданные элементы и соединения, обеспечивая высокий уровень адсорбции таких соединений из жидких потоков.

Предпочтительно, чтобы оставшиеся ионы в фожазитовой структуре – были щелочи и/или щелочно-земельные металлы: 25% -50% соответственно. Желательно, чтобы это были такие щелочи или щелочно-земельные металлы: калий, катрий, кальций и магний.

Необходимо отметить, что данные катализаторы адсорбируют заданные элементы и соединения обратимо. Фожазитовые цеолиты X и Y адсорбируют значительное количество заданных элементов и соединений посредством физической сорбции в противоположность превращению оксидов металлов и других цеолитов, таких, как окись цинка и окись марганца (Zn, Ag, Cu и Ni, Co, Sn соответственно), либо сочетания с ними. Эти катализаторы или биметаллические комбинации могут десорбировать заданные элементы и соединения путем их промывки органическим или неорганическим растворителем. Таким образом, было обнаружено, что такие сорбенты, пропитанные катализатором, могут служить в качестве регенерируемых адсорбентов, обладающих повышенной способностью к адсорбции заданных элементов и соединений.

Термин «перлит», используемый здесь, является петрографическим термином для вулканической кремнеземистой породы, который в естественных условиях встречается по всему миру. Его отличительной чертой, которая делает его непохожим на другие вулканические минералы, является то, что при нагреве до определенных температур он приобретает способность расширяться и увеличивает свой объем в 4 – 20 раз от своего первоначального объема. При нагреве до температур свыше 815 – 875° C, размельченный перлит расширяется, благодаря присутствию воды, соединенной с сырой перлитовой

породой. Связанная вода испаряется в процессе нагрева и создает огромное множество крошечных пузырьков в стекловидных структурах, размягченных за счет нагрева. Эти маленькие, находящиеся в стекле, пузырьки и делают перлит таким легким на вес. Вес перлита может достигать не больше 2,0 фунта на куб.фут (32 кг/м³).

- 5 Перлит, который можно использовать в этом изобретении, обычно будет присутствовать в составе носителя сорбента в количестве от 15 до 30% веса. При изготовлении такого типа сорбентового состава в данном изобретении, компонент-носитель обычно готовится путем смешения соединений компонента-носителя, оксида цинка и олова, перлита, и оксида алюминия в соответствующих пропорциях любым подходящим методом или
- 10 способом, который обеспечивает тесное перемешивание этих компонентов так, чтобы могла образоваться довольно однородная структура, состоящая из оксида цинка и олова, перлита и оксида алюминия. Чтобы добиться дисперсии этих компонентов могут быть применены любые средства для их смешения, например: смешивающие тумблеры, стационарная центрифуга, смесители периодического или непрерывного действия,
- 15 ударные смесители и другие.

В результате образуется вещество адсорбента, способное к адсорбции или абсорбции заданных элементов и соединений и отфильтровыванию материала, состоящего из частиц, из водных полярных растворов, углеводородов, углеводородных побочных продуктов и других жидких углеродсодержащих соединений. Это изобретение обеспечивает

20 получение устойчивого против истирания сорбента, пропитанного частицами катализатора, который остается стабильным при обычно встречающихся условиях процесса, когда вещества-адсорбенты регенерируются после адсорбции или абсорбции заданных элементов или соединений.

Меньшие по размеру частицы адсорбента усиливают перенос тепла и массы для

25 исходного сырья также и при изменяющихся условиях процесса.

Меньшие по размеру частицы разрушаются труднее, чем крупные, поскольку у более мелких частиц меньше повреждений, дефектов или разрывов. Пористые частицы данного размера более упруги, чем непористые частицы такого же размера, и меньше растрескиваются.

30 Недостатком более мелких частиц может являться то, что для изменяющихся условий (вид жидкого потока, температура на входе и скорость насыщения адсорбента), требуется поток меньшего поперечного сечения. Это требование компенсируется тем, что больший диаметр требует большего запаса адсорбента для данной высоты слоя.

Увеличение высоты слоя сможет компенсировать этот недостаток, который имеют более мелкие частицы.

Без этих уникальных физических характеристик сорбентов, пропитанных частицами катализатора было бы невозможно получить те многочисленные преимущества, которые имеет данное изобретение. Другим материалам не удастся совместить в себе низкую объемную плотность сорбента, пропитанного углеродсодержащим катализатором с его высокой способностью к адсорбции, низкой стоимостью изготовления из исходного материала, который имеется в наличии, и высокой абсорбционной способности. Благодаря тому, что углерод уже находил свое применение ранее, было разработано несколько недорогих способов изготовления таких материалов, которые могут быть эффективно применены в данном изобретении. Большинство из этих процессов изготовления зависит от использования углерода как исходного вещества.

Изготовление сорбента, пропитанного частицами катализатора

Компонент(ы) катализатора могут быть внедрены внутрь или в структуру прокаленного сорбента, желательно высушенного методом распылительной сушки любым из подходящих способов или методов, применяемых при внесении каталитического компонента (компонентов) внутрь или в пределы такого субстратного материала, как высушенные и прокаленные частицы, что в результате приводит к формированию композиции сорбента, пропитанной катализатором. Такая композиция может быть высушена в любых приемлемых условиях и прокалена в условиях прокали с образованием в конечном итоге высушенного, прокаленного сорбента, пропитанного активированными частицами катализатора. Высушенные, прокаленные активированные частицы затем можно подвергнуть восстановлению при помощи восстанавливающего агента, желательно водорода, что обеспечит образование композиции сорбента согласно данному изобретению. Для введения компонентов катализатора можно использовать такие способы, как пропитка, распыление или их сочетание.

Каталитические металлы

В композицию могут быть добавлены металлы, оксиды металлов и металлосодержащие компоненты избранного биметаллического катализатора, путем пропитывания смеси
5 раствором воды или органическим раствором, который содержит выбранный металл, оксиды металлов или металлосодержащие компоненты.

Частицы металла, содержащие от 10 до 1000 атомов способны образовывать слабые ковалентные связи, характерные для катализаторов данного изобретения. При наличии более крупных по размеру частиц металла прочность химической связи снижается. По
10 мере увеличения размера частиц металла прочность химической связи снижается в конце концов до такой величины, значение которой для данного размера частиц металла не больше, чем прочность химической связи обычных углеродных носителей.

В данном изобретении под термином «катализатор» понимается катализаторная смесь, образуемая из одного или нескольких металлов, оксидов металла или предшественника
15 оксида металла. Для этого выбираются следующие металлы: кобальт, никель, железо, марганец, цинк, медь, молибден, серебро, олово, ванадий, вольфрам и сурьма, биметаллическая катализаторная смесь с которыми имеет существенно сниженное валентное состояние, и где этот катализатор присутствует в таком количестве, которое эффективно обеспечит удаление заданных элементов и соединений из исходной среды.

20 Под низковалентными металлами в контексте данного изобретения понимаются металлы, которые находятся в безвалентном, одновалентном и двувалентном состояниях. Биметаллическая катализаторная смесь имеет уникальные физические и химические свойства, которые важны для химии изобретенного состава сорбента, описанного здесь. Эти биметаллические катализаторные смеси формируются путем прямого обмена или
25 взаимообмена атомов растворенного металла на атомы металла-растворителя в кристаллической структуре. Существует три основных фактора, благоприятствующих формированию биметаллических каталитических связей: (1) чтобы электроотрицательность у этих двух компонентов была схожа; (2) радиусы атомов двух элементов должны составлять 20% друг от друга; и, наконец (3) кристаллические
30 структуры двух фаз должны быть схожи. Желательно, чтобы каталитические металлы (также, как и элементарные металлы и оксиды металлов), применяемые в изобретенной сорбентовой композиции, отвечали по крайней мере двум из трех вышеперечисленных требований.

Желательно, чтобы каталитическим компонентом со сниженной валентностью был восстановленный никель, кобальт, серебро, медь, олово, цинк, или биметаллическое соединение. Количество каталитического компонента со сниженной валентностью обычно должно быть в пределах от 15 до 40 % от общего веса композиции. В том случае, если в каталитический компонент входит биметаллическое каталитическое соединение, то соотношение двух металлов, формирующих такое соединение, должно быть примерно от 1:10 до 10:1. В данном варианте осуществления изобретения каталитический компонент является биметаллическим каталитическим соединением, состоящим из серебра и меди в весовом соотношении порядка 1:1, никеля и кобальта в весовом соотношении порядка 1:1, либо цинка и олова в весовом соотношении порядка 2:1.

Для пропитывания частицами желательно использовать водные растворы каталитического компонента. Растворяя металлосодержащие соединения в форме солей металлов, как, например, хлорид металла, нитрат металла, сульфат металла и их комбинации в таких растворителях, как вода, спирт, сложные эфиры, простые эфиры, кетоны и их комбинации, получают желаемый пропитывающий раствор, входящий в образуемый в результате водный раствор. Необходимо, чтобы весовое соотношение металлического каталитического компонента в водной среде такого водного раствора было в пределах от 2,0:1 до 2,5:1.

После того, как частицы сорбента или сорбентовый носитель на прокаленной основе пропитались каталитическим компонентом, полученная в результате смесь сначала высушивается при требуемых условиях, а затем прокаливается. В результате этого получают высушенные прокаленные частицы каталитического сорбента, которые подлежат восстановлению с помощью подходящего восстановителя, предпочтительно водорода, с целью получения смеси, имеющей в своем составе каталитический компонент со значительно сниженной валентностью, желательно нулевой. Этот каталитический компонент с нулевой валентностью позволит удалить заданные элементы или соединения из исходной жидкостной среды.

В состав носителя могут быть добавлены биметаллические каталитические соединения либо до высушивания и прокаливания, либо путем пропитки высушенных и прокаленных частиц носителя водным или органическим раствором, который содержит элементарные металлы, окислы металлов или металлосодержащие компоненты выбранной каталитической группы после первичного высушивания и прокаливания.

Предпочитаемый метод введения компонентов - пропитка. Для этого используется любая стандартная методика пропитки влажного материала (то есть полное насыщение пор материала раствором вводимых элементов). Пропиточный раствор, имеющий желаемую концентрацию каталитического компонента, пропитывает частицы сорбентового носителя, который затем можно подвергнуть сушке и прокаливанию, а после этого восстановлению при помощи такого восстановителя, как водород. Пропитывающим раствором может быть любой водный раствор в таких количествах, предусматривающих полную пропитку частиц носителя, чтобы можно было бы получить соответствующее количество каталитического компонента, обеспечивающего после его восстановления при помощи восстановителя, получение определенного количества восстановленного каталитического компонента, достаточного для удаления заданных элементов и соединений из исходной среды, при условии, если такая жидкость очищается в соответствии с технологией настоящего изобретения.

Для приготовления сорбентового материала, высушенного распылительной сушкой, каталитический компонент может быть добавлен к сорбентовому материалу после его распылительной сушки в качестве компонента первоначальной смеси, либо они могут добавляться после того, как сначала была высушена и прокалена исходная смесь. В случае, если каталитический компонент добавляется в высушенный сорбентный материал после того, как он подвергся распылительной сушке и был прокален, просушенный сорбентный материал должен быть высушен и прокален вторично. Вторичная сушка должна проходить при температуре от 90° до 300° C. Период времени, необходимый для вторичной сушки, колеблется в пределах от 1,5 до 4 часов, и желательно, чтобы процесс сушки проходил при давлении равном атмосферному. После распылительной сушки сорбентный материал прокаливается, желательно в окислительной атмосфере в присутствии кислорода или воздуха, в требуемых условиях. Могут использоваться любые известные методы (или метод) высушивания, например, сушка воздухом, теплом, и тому подобное, либо комбинация этих методов.

Условия прокаливания предполагают поддержание температуры в пределах от 480° до 780° C, абсолютного давления в диапазоне примерно от 7 фунтов на дюйм² до 150 фунтов на дюйм² и период времени от 2 до 15 часов.

Для пропитки носителя, состоящего из гранул, могут использоваться растворы выбранного металла, которые приготавливаются из самого металла, оксида металла, либо предшественника последнего. Такая пропитка может осуществляться поэтапно, после

чего носитель высушивается, либо высушивается и прокаливается прежде, чем к носителю будет добавлен второй компонент металла.

Вслед за пропиткой смесей соответствующим биметаллическим катализатором, получаемая в результате пропитанная макрочастица просушивается прокаливается в условиях, описанных выше, прежде, чем она будет подвергнута восстановлению с участием восстановителя, желательного водорода.

После того, как биметаллический катализатор введен в частицу носителя, валентность металлов можно снизить путем высушивания полученной в результате смеси, последующего прокаливания и, наконец, восстановления ее с помощью подходящего восстановителя, предпочтительно водорода с тем, чтобы в результате получить смесь, содержащую металлы со существенно сниженной валентностью, в количестве, достаточном, чтобы обеспечить удаление заданных элементов и соединений из исходной среды.

По желанию компоненты биметаллического катализатора могут добавляться в носитель по отдельности, а не путем совместной пропитки.

Получаемый в результате продукт является композицией сорбента, способной адсорбировать или абсорбировать заданные элементы или соединения и отфильтровывать частицы материала из водных полярных растворов, углеводов, углеводородных побочных продуктов или других углеродсодержащих жидких субстанций. Это изобретение позволяет получить устойчивый против истирания сорбент, пропитанный частицами катализатора, который остается стабильным при условиях, обычно встречающихся на практике, когда вещества-адсорбенты регенерируются после адсорбции или абсорбции примесей.

Комментарии по углероду

Наиболее предпочитаемый метод получения бесструктурного углерода — это выпаривание чистого графита в закрытом аппарате, где имеются как минимум два электрода и инертная атмосфера для производства выпаренной смеси. Необходимо быстро охладить пары для того, чтобы смесь отложилась на поверхность аппарата и/или

7

электродов, а затем удалить любые примеси, содержащиеся в смеси, путем экстрагирования растворителем.

Превосходные каталитические свойства металлосодержащих катализаторов, описанные в изобретении, объясняются тем, что весь каталитически активный материал закрепляется на поверхности частиц катализаторного сорбента, используемого в окислительно-адсорбционной части процесса данного изобретения, и, следовательно, весьма доступен для окисляемых компонентов реакции. В случае с углеродными соединениями сорбента, пропитанными частицами катализатора, напротив, значительная часть каталитически активного металла находится внутри макроскопических частиц катализатора, которым припитан углеродный сорбент, что соответственно улучшает избирательность для катализируемых компонентов реакции. Превосходная стабильность металлосодержащих катализаторов согласно данному изобретению по сравнению с простым углеродным сорбентом объясняется слабыми ковалентными связями, образованными с металлическими или биметаллическими соединениями.

Особенно интересен аспект изобретения, связанный с качественными изменениями, которые можно получить в каталитических свойствах химически связанных металлов. Можно было продемонстрировать то, что структурные свойства металлических частиц, содержащихся в системах, описанных в изобретении, значительно отличаются от свойств систем простого углеродного сорбента. Эти структурные различия объясняются качественно разным взаимным притяжением между частицами металла и системой углеродного носителя, о котором идет речь. Структурные различия в металлических частицах, однако, не касаются только их геометрической природы; предполагается, что имеются различия также и в электронной структуре, результатом которых является появление активных центров на поверхности металла, что считается решающим фактором для реакций гетерогенного катализа.

Дополнительным объектом данного изобретения является способ производства других катализаторов. Согласно методу, применяемому в этом изобретении, углерод выпаривается в неокисляющей атмосфере посредством электрической дуги, которая зажигается между как минимум двумя графитовыми электродами в вакуумной установке. В течение этого процесса один электрод:

а) работает на переменном или постоянном токе под давлением в 100 Па или менее в вакуумном аппарате, стенки которого охлаждаются, и продукт осаждается на охлажденных стенках, или

б) работает на постоянном токе под давлением от 1 до 100 кПа и длинами дуги от 0,1 до 20 мм. Продукт в этом случае собирается на электроде, подсоединенном к отрицательному полюсу источника питания, или

5 в) работает на переменном токе под давлением от 1 до 100 Па и длинами дуг от 0,1 до 20 мм, а продукт аккумулируется на углеродном электроде.

Согласно одному из вариантов осуществления данного изобретения, после этого продукт а), б) или в) может вступить в реакцию с металлом, оксидом металла, низковалентным, соединением или комбинацией каталитически активных металлов, как было предложено выше.

10 Используемый графит должен быть как можно более чистым. Желательно работать в атмосфере инертного (благородного) газа, наиболее предпочтительны гелий или аргон, либо смесь гелия с аргоном.

В случае, если бесструктурный углерод получают по варианту а), то целесообразно охладить стенки вакуумного аппарата водой. Тем не менее, можно использовать и
15 другие методы или охладители. Для подготовки к получению бесструктурного углерода также выгодно работать с двумя углеродными электродами, поскольку именно так оснащены аппараты, имеющиеся в продаже. Но для предлагаемого метода возможно также использование и видоизмененного электро-дугового оборудования, оснащенного больше, чем двумя электродами.

20 Вступление в реакцию углерода с соединением металла желательно осуществлять в отсутствии воздуха, где исходный углерод находится во взвешенном состоянии в растворителе, в котором может растворяться соединение металла. Выгодно работать при повышенных температурах, желательно при температуре, обеспечивающей жидкое состояние растворителя. В таких условиях реакция обычно протекает от 15 до 25 часов.

25 Если несущий материал содержит какие-либо примеси, они должны быть удалены до вступления в реакцию, желательно экстракцией при помощи подходящего органического растворителя.

Температурные пределы для реакции углерода с металлом колеблются между температурой застывания растворителя и его температурой кипения. Температура
30 кипения растворителя может быть немного выше, вследствие применения повышенного давления.

В процессе изготовления (углеродного) сорбента, пропитанного частицами катализатора согласно технологии данного изобретения происходит подъем температуры в слое

пропитанных углеродных соединений, образованных ранее. Процесс окисления и расширения углерода был описан в литературе и ранее, и известен любому специалисту в области получения углеродных материалов. Объем используемого окисляющего раствора не так важен, при условии, что он имеется в достаточном количестве для того, чтобы распределить во взвешенном состоянии массу из частиц и обеспечить эффективную пропитку. При крупном промышленном производстве могут потребоваться сравнительно большие объемы и более длительные периоды времени для смешения.

Иногда для ускорения процесса окисления температура может быть поднята до уровня $50^{\circ} - 100^{\circ} \text{C}$. После того, как сформировался сорбент, пропитанный нужным катализатором, его гранулы тщательно промываются в воде и затем быстро нагреваются до температуры приблизительно 1000°C . Такое нагревание, в результате приводящее к дальнейшему расширению, осуществляется обычно в электропечи, где возможно получение значительного количества укрупненных частиц.

В зависимости от применяемого процесса изготовления, насыпная плотность сорбента, пропитанного катализатором, может меняться. Эти свойства важны в том случае, когда они имеют отношение к абсорбционной способности сорбента, пропитанного частицами катализатора. А именно, чем ниже насыпная плотность, тем выше будет удельная поверхность, а тем, следовательно, выше абсорбционная способность для заданных элементов и соединений. Подобно другим компонентам, пропитанным частицами катализатора, как было уже упомянуто выше, эти частицы сорбента, пропитанные углеродом, устойчивы к температурам, старению и ко многим коррозионным средам.

Было бы невозможно добиться тех многочисленных преимуществ, которые имеет данное изобретение, если бы сорбенты, пропитанные частицами катализатора не имели этих уникальных физических характеристик. Другим материалам не удастся совмещать низкую насыпную плотность сорбента, пропитанного углеродным катализатором, с его высокой адсорбционной способностью, низкими затратами на изготовление из готовых материалов и высокую способность к абсорбции. Ввиду того, что углерод применялся и ранее, было разработано несколько недорогих методов производства такого материала, который мог бы эффективно применяться в данном изобретении. Большинство из этих технологий основаны на использовании недорогого углерода как исходного материала.

Комментарии по цеолиту

- Для использования в данном изобретении цеолита как адсорбента необходимо, согласно ионообменному методу, чтобы он выступал носителем для одного или более металлов, перечисленных ниже: серебро, медь, цинк, олово, кобальт и никель. А именно, соединения серебра, меди, и им подобным, растворяются в воде с получением водного раствора, при использовании которого происходит ионный обмен. Соединения металла должны обмениваться ионами с катионами цеолита и, соответственно, это должно быть такое соединение, которое способно растворяться в воде и существовать в водном растворе как ион металла. Данный водный раствор приводят в контакт с цеолитом и, по общим правилам ионного обмена, включающего (1) процесс перемешивания, (2) процесс пропитки, и (3) процесс слива, происходит замена катионов цеолита на ионы металла. После этого, цеолит также вымывается водой и просушивается для получения адсорбента согласно технологии этого изобретения. Несмотря на то, что цеолит можно прокаливать после высушивания, в этом не всегда есть необходимость.
- Для получения окончательного адсорбента-катализатора цеолитовый порошок затем смешивается со связующим веществом. В качестве связующего вещества могут выступать обычные минералы или такие синтетические материалы, как глины (каолинит, бентонит, монтмориллонит, аттапульджит, смектит и другие), диоксид кремния, оксид алюминия, гидрат окиси алюминия, тригидрат окиси алюминия, силикат алюминия, цементы и др.
- Смесь тщательно перемешивается, растирается с водой, составляющей порядка 18-35%, чтобы образовалась паста, которая затем формуется в виде гранул, сфер, микросфер и т.д. Затем продукт промывается деионизированной водой для удаления излишков ионов, высушивается и прокаливается при температуре порядка $250^{\circ} - 550^{\circ} \text{C}$.
- Адсорбент-катализатор, согласно данному изобретению, может обеспечивать улучшенную и более надежную защиту катализаторам в крупномасштабных промышленных процессах.
- Цеолиты обычно имеют молярное соотношение диоксида кремния к оксиду алюминия порядка 2, и средний диаметр пор от 3 до 15 ангстрем. Они также обычно содержат катионы таких щелочных металлов, как натрий и/или калий и/или катионы щелочно-земельных металлов, таких, как магний и/или кальций. Для того, чтобы повысить каталитическую активность цеолита, требуется снизить содержание щелочных металлов кристаллического цеолита менее, чем до 0,5 % вес. Снижение содержания щелочных

металлов, как известно из практики, можно выполнить путем обмена на один или более катионов, взятых из групп с IIВ по VIII из периодической системы элементов.

5

Комментарии по перлиту

Технология приготовления смесей перлитового сорбента данного изобретения, которые могут использоваться для процессов сепарации и удаления, состоит из следующих этапов:

10

(а) смешение компонента-носителя так, чтобы в результате получилась смесь, напоминающая по своей консистенции влажную массу, тесто, пасту, кашу и им подобные, или их комбинации;

15

(б) распределение смеси на гранулы, желательнее используя метод распылительной сушки так, чтобы получить макрочастицы по форме представляющие собой гранулы, сферы, микросферы и подобные им, но предпочтительно микросферы;

(в) просушивание частиц в требуемых условиях так, как описано выше, с образованием высушенных частиц;

20

(г) прокаливание высушенных частиц в требуемых условиях, как описано выше, с образованием прокаленных частиц;

(д) внедрение, предпочтительно методом пропитки, в прокаленные гранулы катализаторного компонента для образования пропитанного катализатором сорбента;

(е) просушивание частиц сорбента в требуемых условиях так, как это описано выше, с образованием высушенного, пропитанного катализатором сорбента;

25

(ж) прокаливание высушенного сорбента в требуемых условиях так, как это описано выше, с образованием прокаленного, пропитанного катализатором сорбента; и, наконец,

30

(з) восстановление прокаленного, пропитанного частицами катализатора сорбента, с использованием подходящего восстановителя с получением композиции сорбента, содержащей каталитический компонент с пониженной валентностью, где он присутствует в количестве, достаточном для эффективного удаления заданных элементов и соединений из исходной среды, при вступлении жидкости, содержащей

такие заданные элементы и соединения, в контакт с сорбентовой смесью (смесями) согласно методики данного изобретения.

При выборе перлита для использования его в качестве сорбента, в качестве компонента оксида алюминия в базовом носителе может использоваться подходящий компонент этого оксида, обладающий свойствами, сходными со свойствами цемента, помогающими связывать друг с другом частицы смеси. В данном случае предпочтителен оксид алюминия, но можно использовать пептизированный оксид алюминия, коллоидные растворы оксида алюминия, а также те компоненты данного оксида, которые получают путем дегидратации гидратов окиси алюминия.

Все компоненты носителя перемешиваются таким образом, чтобы полученная в результате смесь напоминала по своей консистенции сырую массу, тесто, пасту, кашу и тому подобное. Частицам образованной смеси необходимо придать следующую форму: это могут быть гранулы, сферы или микросферы. Например, если полученная в результате смесь представляет собой влажную массу, то ее можно загустить, просушить в условиях сушки так, как описано выше, прокалить в условиях прокали, как это изложено выше и затем провести формовку, или распределить на частицы посредством гранулирования просушенной, прокаленной смеси с образованием в конечном итоге микросфер. А также, например, если смесь компонентов носителя имеет в конечном итоге консистенцию теста или пасты, то ее можно формовать, разделяя на гранулы.

Полученные в результате гранулы просушиваются в условиях сушки, затем прокаливаются в условиях прокали, как это было описано выше. Более предпочтительна консистенция смеси в виде кашицы, поскольку в этом случае получение частиц достигается путем высушивания методом распыления кашицы с образованием микросфер, имеющих размер в диапазоне примерно от 10 до 500 микрон.

Затем эти микросферы просушиваются в условиях сушки и прокаливаются в условиях прокали так, как это изложено выше.

Если для образования частиц применяется высушивание методом распыления, то может быть использован диспергирующий компонент, и им может быть любое подходящее соединение, которое активизирует способность смеси быть высушенной методом распыления в том случае, если данная смесь по внешнему виду напоминает кашу. В частности, такие компоненты используются для того, чтобы предотвратить осаждение, отложение, отстаивание, скопление, прилипание и спекание твердых частиц в жидкой среде.

Диоксид кремния, используемый для получения таких композиций сорбента, может быть либо непосредственно в виде диоксида кремния, либо в виде одного или более соединений, содержащих диоксид кремния. В данном изобретении в композициях сорбента может применяться любой подходящий тип диоксида кремния. Примерами таких типов могут служить диатомит, силикалит, коллоид диоксида кремния, рамочно-гидролизированный диоксид кремния, гидролизированный диоксид кремния, силикагель и осажденный диоксид кремния, но наиболее желателен диатомит. Кроме этого, можно применять соединения диоксида кремния, которые способны превращаться в диоксид кремния, такие, как, например, кремневая кислота, силикат натрия и силикат аммония.

Предпочтительно, чтобы диоксид кремния был в форме диатомита. Обычно присутствующий в композиции сорбента смеси диоксид кремния находится в количестве примерно от 20% веса до порядка 60% веса, где процент веса относится к содержанию диоксида кремния, а за 100% принимается общий вес композиции сорбента. Содержание оксида алюминия в композиции сорбента обычно находится в пределах от порядка 5,0% веса до порядка 20% веса, где процент веса показывает процентное содержание оксида алюминия, а за 100% принимается общий вес композиции сорбента.

Наиболее оптимально и предпочтительно применение цеолита и перлита особенно в тех случаях, когда адсорбционные свойства этапа окисления в данном процессе требуют особых адсорбционных качеств, определяемых либо заданными элементами или компонентами, либо исходной средой.

Итак, результатами данного изобретения являются сорбент, усовершенствованный метод приготовления этого сорбента, а также технологические условия, за счет которых заданные элементы и соединения могут быть успешно извлечены и удалены из загрязненных водных потоков, углеводородных жидких сред или других исходных видов сырья и прочих углеродсодержащих жидкостей. Необходимо отметить то, что все цели и задачи, поставленные перед данным изобретением, были выполнены, а о его преимуществах подробно изложено выше.

В соответствии с этим, все вышеописанные методы, их характеристики, особенности и средства осуществления должны быть применены на практике, но не должны исчерпываться лишь теми вариантами, о которых было сказано выше. Изобретение было изложено, базируясь на конкретных примерах, однако это вовсе не означает, что оно только ими и ограничивается. Понятен и очевиден тот факт, что изобретение можно несколько перестроить или перегруппировать, у него существует множество

альтернативных вариантов, модификаций, некоторые его части, элементы, разделы могут быть заменены или дополнены в процессе работы, при этом не отступая от замысла и не выходя из границ данного изобретения, теми, кто имеет практический опыт в данной технологии и руководствуется этим описанием. Отсюда следует, что данное изобретение включает в себя все возможные его альтернативы, модификации и варианты, и на них распространяются заявленные права, о чем сказано ниже, и их равноценные заменители. Настоящим документом изобретатель заявляет о своем намерении руководствоваться Доктриной об эквивалентах (равноценных заменителях) для защиты в полном объеме своего изобретения.

10

15

20

25

30

Формула изобретения

1. Способ очистки жидких сред, включающий адсорбирование содержащихся в жидкой среде примесей сорбентом, отделение и удаление адсорбированных примесей и регенерацию сорбента, отличающийся тем, что примеси окисляют при смешении жидкой среды с окислителем при использовании пропитанного катализатором сорбента, адсорбируют оксиды примесей, отделение и удаление последних производят путем промывки сорбента, пропитанных частицами катализатора, полярным растворителем, а регенерацию сорбента осуществляют непосредственным нагреванием и/или продувкой горячим газом.
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что жидкую среду предварительно разделяют на фракции с различными температурами кипения и концентрацией примесей с последующей раздельной очисткой фракций.
3. Способ по пп.1 или 2, отличающийся тем, что очищенную среду подвергают дополнительной одно- или многократной очистке.
4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что сепарацию оксидов примесей осуществляют путем перегонки растворителя.
5. Способ по любому из пп.1-4, в котором исходной жидкой средой является вода.
6. Способ по любому из пп.1-4, в котором исходной жидкой средой является углеводород.
7. Способ по любому из пп.1-4, в котором исходной жидкой средой являются другие полярные водные жидкости. *(какие еще?)*
8. Способ по любому из пп.1-4, в котором исходной жидкой средой является углеводородный побочный продукт.

9. Способ по любому из пп.1-4, в котором исходной жидкой средой являются другие углеродсодержащие жидкости.

10. Способ по любому из пп.1-5, в котором удаляемые примеси – углеводороды.

5

11. Способ по п.10, в котором под указанными углеводородами подразумеваются следующие: остаточное топливо, котельное топливо, машинное масло, сырая нефть, мазут, коксовый дистиллят, нефтя, керосин, дизельное топливо, бензол, толуол и бензин.

10 12. Способ по пп.1 или 5, в котором удаляемыми примесями являются металлы.

13. Способ по пп.1 или 5, в котором удаляемыми примесями являются неметаллические твердые вещества.

15 14. Способ по пп.1, 6 или 8, в котором исходной жидкой средой являются следующие вещества: крекинг-бензин, дизельное топливо, керосин, вакуумные дистилляты, котельное топливо, легкий газойль, сырая нефть, тяжелый газойль, вакуумный газойль, легкий газойль каталитического крекинга, газойль коксования, мазут и нефтя.

20 15. Способ по пп.1 или 6, в котором удаляемыми примесями являются серосодержащие соединения.

16. Способ по пп.1 или 6, в котором удаляемыми примесями являются металлы.

25 17. Способ по пп.1 или 6, в котором удаляемыми примесями являются азотистые соединения, ароматические соединения и полициклические ароматические соединения.

18. Способ по п.15, в котором в серосодержащие соединения входит по крайней мере один элемент из следующей группы: тиофен, меркаптан, бензотиофен, дибензотиофен, нафтобензотиофен, динафтоотиофены и родственные им более высокомолекулярные ароматические тиофены, а также алкил- и ароматические гомологи данных соединений.

30

19. Способ по п.6, где исходной жидкой средой является ожиженный уголь.

20. Способ по п.1, где окисление примесей осуществляют при использовании воздуха в качестве окислителя.
- 5 21. Способ по п.1, где окисление примесей осуществляют при использовании кислорода в качестве окислителя.
22. Способ по п.1, где окисление примесей осуществляют при использовании озона в качестве окислителя.
- 10 23. Способ по п.1, где окисление примесей осуществляют при использовании перекисного соединения в качестве окислителя.
- 15 24. Способ по п.1, где окисление примесей осуществляют в присутствии сорбента, пропитанного частицами катализатора.
25. Способ по любому из пп.1, 20, 21, 22, 23 , где воздействие газом-окислителем сопровождается превращением его в пузырьки размером в 1 микрон. } ?
- 20 26. Способ по п.24, где сорбент, пропитанный частицами катализатора, состоит из ^{окисленного} металла, щелочи, щелочно-земельного металла, оксида металла, биметаллических композиций (комбинации металлов), а катализатор, введенный в частицу углерода, представляет собой диоксид кремния, оксид алюминия, цеолит, перлитовые формы, либо любой другой твердый пористый сорбент. } ?
- 25 27. Способ по п.24, где в сорбенте, пропитанном частицами катализатора, присутствуют каталитические металлы, представленные следующей группой: медь, цинк, серебро, кобальт, железо, марганец, молибден, ванадий, вольфрам, сурьма и олово.
- 30 28. Способ по любому из пп.26, 27, где в сорбенте, пропитанном частицами катализатора, каталитический компонент включает в себя биметаллический каталитический компонент, в котором в свою очередь должно быть такое соотношение ✓

двух металлов, образующих такой компонент, ~~которое~~ находится в диапазоне от 10:1 до 1:10. ✓

- 5 29. Способ по п.26, где в сорбенте, пропитанном частицами катализатора, каталитическим металлом является серебро.
30. Способ по п.26, где в сорбенте, пропитанном частицами катализатора, каталитическим металлом является медь.
- 10 31. Способ по п.26, где в сорбенте, пропитанном частицами катализатора, каталитическим металлом является смесь серебра и меди.
- 15 32. Способ по п.31, где в соответствии с каталитической биметаллической композицией каталитическим компонентом является биметаллический каталитический компонент, включающий в себя серебро и медь в весовом соотношении примерно 1:1.
33. Способ по п.26, где в сорбенте, пропитанном частицами катализатора, каталитическим металлом является кобальт.
- 20 34. Способ по п.26, где в сорбенте, пропитанном частицами катализатора, каталитическим металлом является никель.
- 25 35. Способ по п.26, где в сорбенте, пропитанном частицами катализатора, каталитическим металлом является смесь никеля и кобальта.
36. Способ по п.35, где в соответствии с каталитической биметаллической композицией, каталитическим компонентом является биметаллический каталитический компонент, включающий в себя никель и кобальт в весовом соотношении примерно 1:1.
- 30 37. Способ по п.26, где в сорбенте, пропитанном частицами катализатора, каталитическим металлом является цинк.

38. Способ по п.26, где в сорбенте, пропитанном частицами катализатора, каталитическим металлом является олово.
- 5 39. Способ по п.26, где в сорбенте, пропитанном частицами катализатора, каталитическим металлом является смесь цинка и олова.
- 10 40. Способ по п.39, где в соответствии с каталитической биметаллической композицией, каталитическим компонентом является биметаллический каталитический компонент, включающий в себя цинк и олово в весовом соотношении примерно 2:1.
41. Способ по пп.26 или 27, где в сорбенте, пропитанном частицами катализатора, компоненты каталитического металла пониженной валентности обычно присутствуют в пределах от 15 до 40 процентов к общему весу сорбентной композиции.
- 15 42. Способ по п.26, где в сорбенте, пропитанном частицами катализатора, ^{или}щелоч^и и щелочно-земельные металлы выбирают из следующей группы: натрий, калий, кальций, магний.
- 20 43. Способ по п.26, где в сорбенте, пропитанном частицами катализатора, пористой структурой сорбента является углерод.
- 25 44. Способ по пп.24 или 43, где реакцию углерода с соединением металла предпочтительно проводят в отсутствии воздуха, когда углерод находится во взвешенном состоянии в таком растворителе, в котором способно раствориться соединение металла.
45. Способ по п.26, где в сорбенте, пропитанном частицами катализатора, пористой структурой сорбента является цеолит.
- 30 46. Способ по п.45, в котором предпочтительно используют такие цеолиты, как фожазиты, в особенности цеолит Y и цеолит X, у которых размер пор превышает 10 ангстрем в диаметре.

47. Способ по п.46, где в ионный обмен катализатора в фожазитовой структуре считается приемлемым, если он находится в пределах 50-75%.
- 5 48. Способ по п.26, где в сорбенте, пропитанном частицами катализатора, пористой структурой сорбента является перлитовая форма.
49. Способ по п.48, где перлит присутствует в композиции носителя сорбента в количестве от 15 до 30 процентов к весу.
- 10 50. Способ по п.1, где растворителем являются полярные органические и/или полярные неорганические растворители, а именно: ароматические соединения, галогенизированные ароматические соединения, органохлорированные соединения, кетоны и спирты.
- 15 51. Способ по п.50, где полярным органическим соединением является толуол.
52. Способ по п.50, где полярным органическим соединением является ацетон.
53. Способ по п.50, где полярным органическим соединением является метанол.
- 20 54. Способ по п.50, где полярным органическим соединением является этанол.
55. Способ по п.50, где полярным неорганическим соединением является дихлорометан.
- 25 56. Способ по п.50, где полярным неорганическим соединением является дихлорэтан.
57. Способ по п.50, где полярным неорганическим соединением является дихлоробензол.
- 30 58. Способ по п.1, в котором полярным растворителем является комбинация нижеперечисленных растворителей, включая ароматические соединения, галогенизированные ароматические соединения, органохлорированные соединения, кетоны и спирты.

59. Способ по п.58, в котором комбинациями полярных растворителей являются следующие: толуол, дихлоробензол, дихлорометан, дихлорэтан, циклопентан, ацетон, этанол и метанол.

5 60. Способ по п.1, где ~~для просушивания~~ сорбента, пропитанного частицами катализатора, ~~его~~ ^{растворитель} нагревают до температур от 15°C до 150°C, в зависимости от упругости паров полярного растворителя, используемого для промывки растворителя. ~~сорбента~~

61. Способ по п. 60, где наряду с нагревом применяют продувку горячим газом.

10

15

20

25

30

35

40

Реферат

- Способ очистки жидких сред, включающий адсорбирование содержащихся в жидкой среде примесей сорбентом, отделение и удаление адсорбированных примесей и
- 5 регенерацию сорбента, в котором примеси окисляют при смешении жидкой среды с окислителем с использованием частиц катализатора, пропитывающих сорбент, адсорбируют оксиды примесей, отделение и удаление последних производят путем промывки сорбента, пропитанных частицами катализатора, полярным растворителем, а
- 10 регенерацию сорбента осуществляют непосредственным нагреванием или продувкой горячим газом.
- 1 независимый и 60 зависимых пунктов формулы.